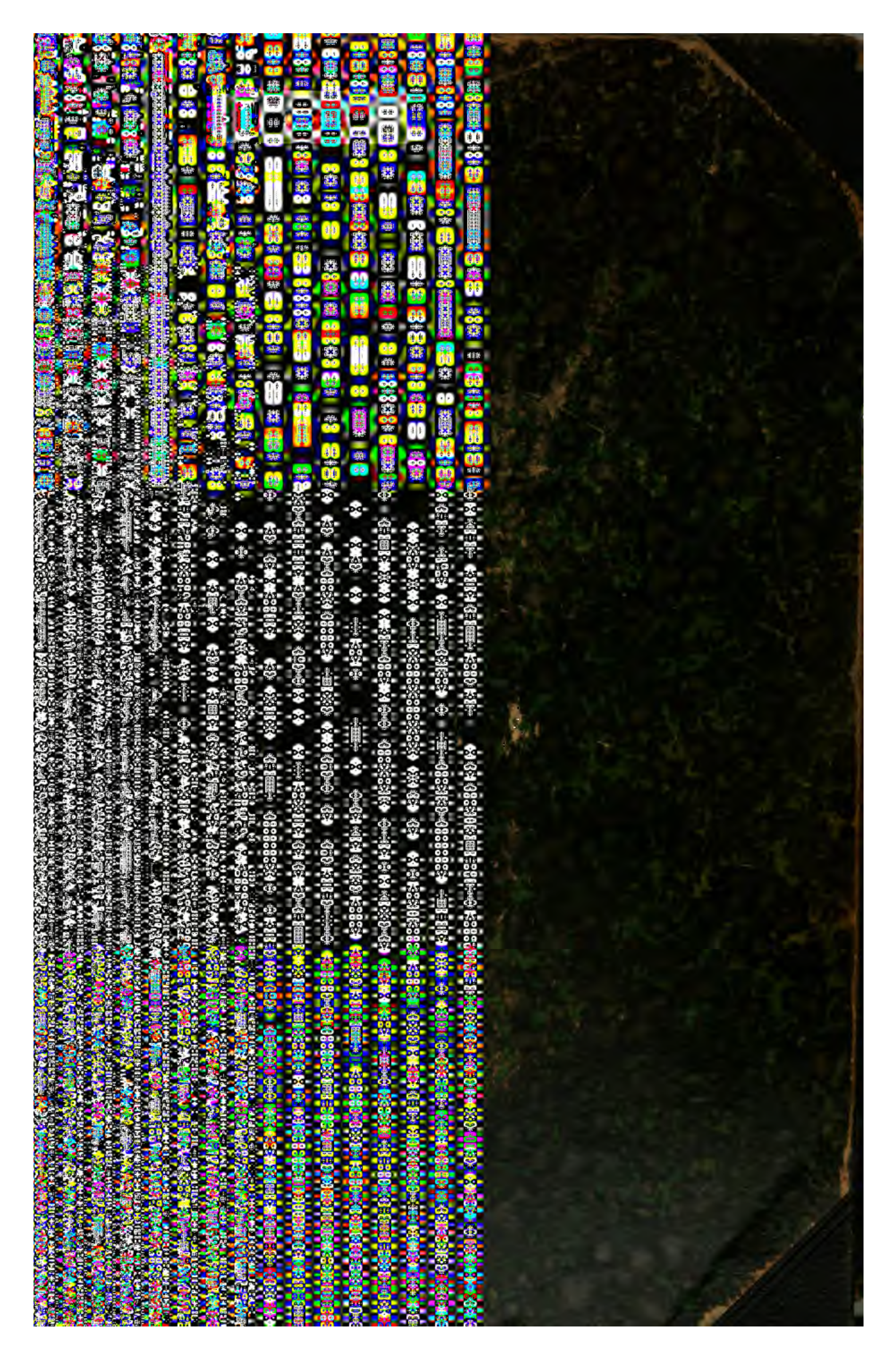
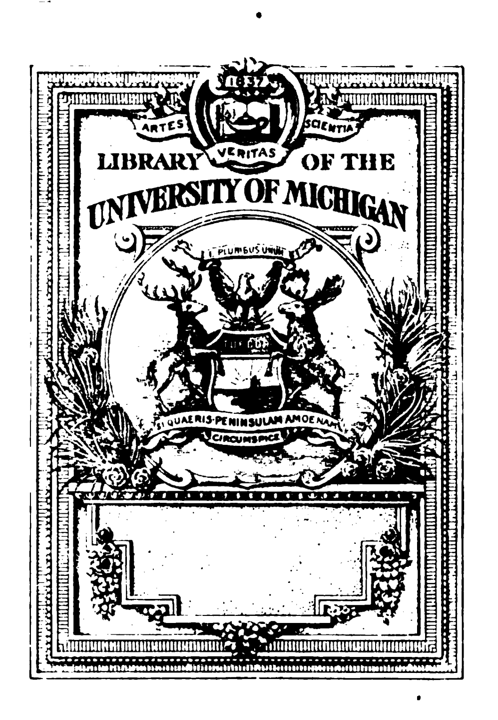
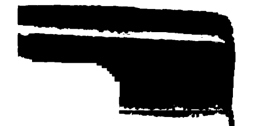
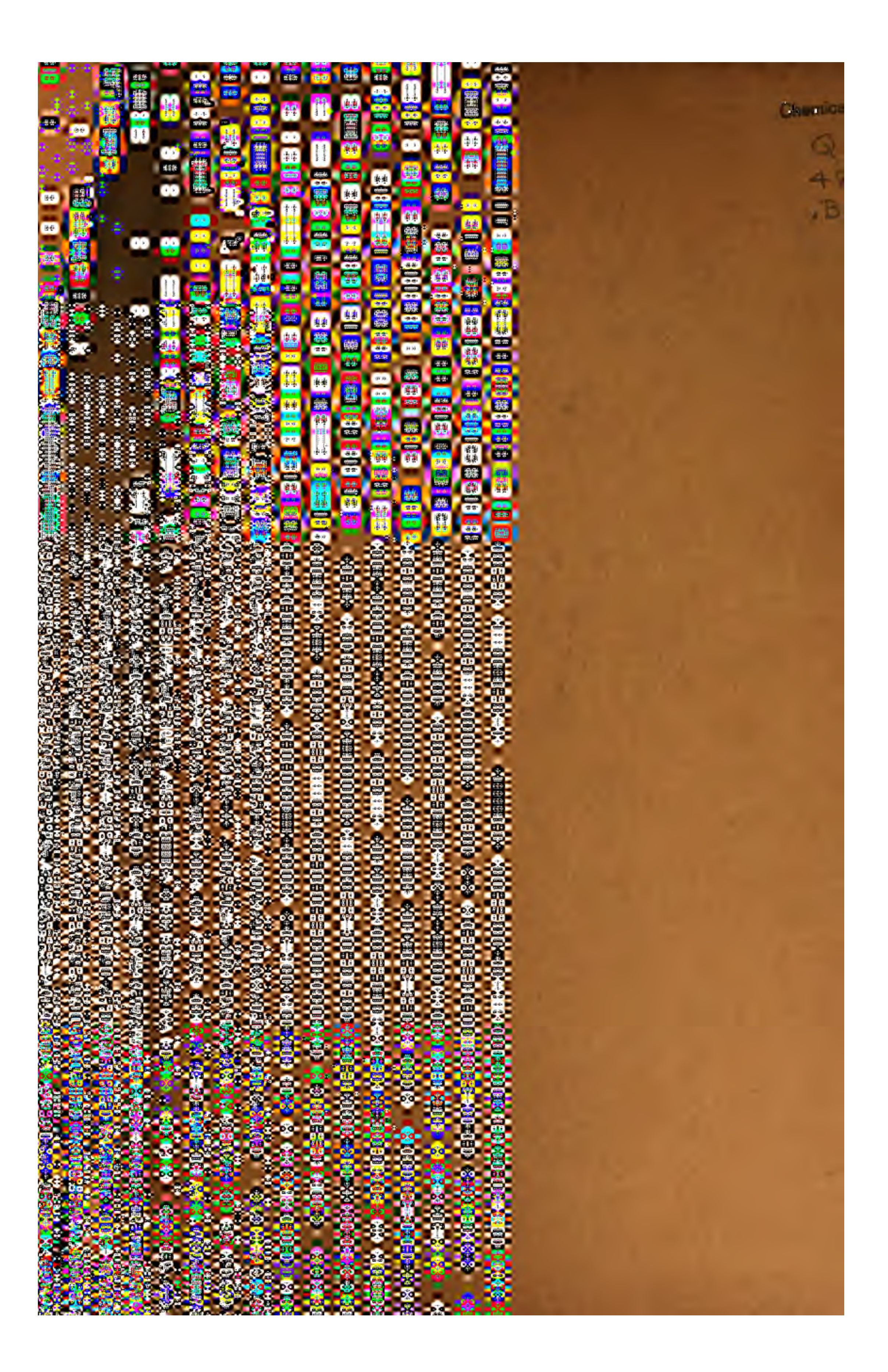
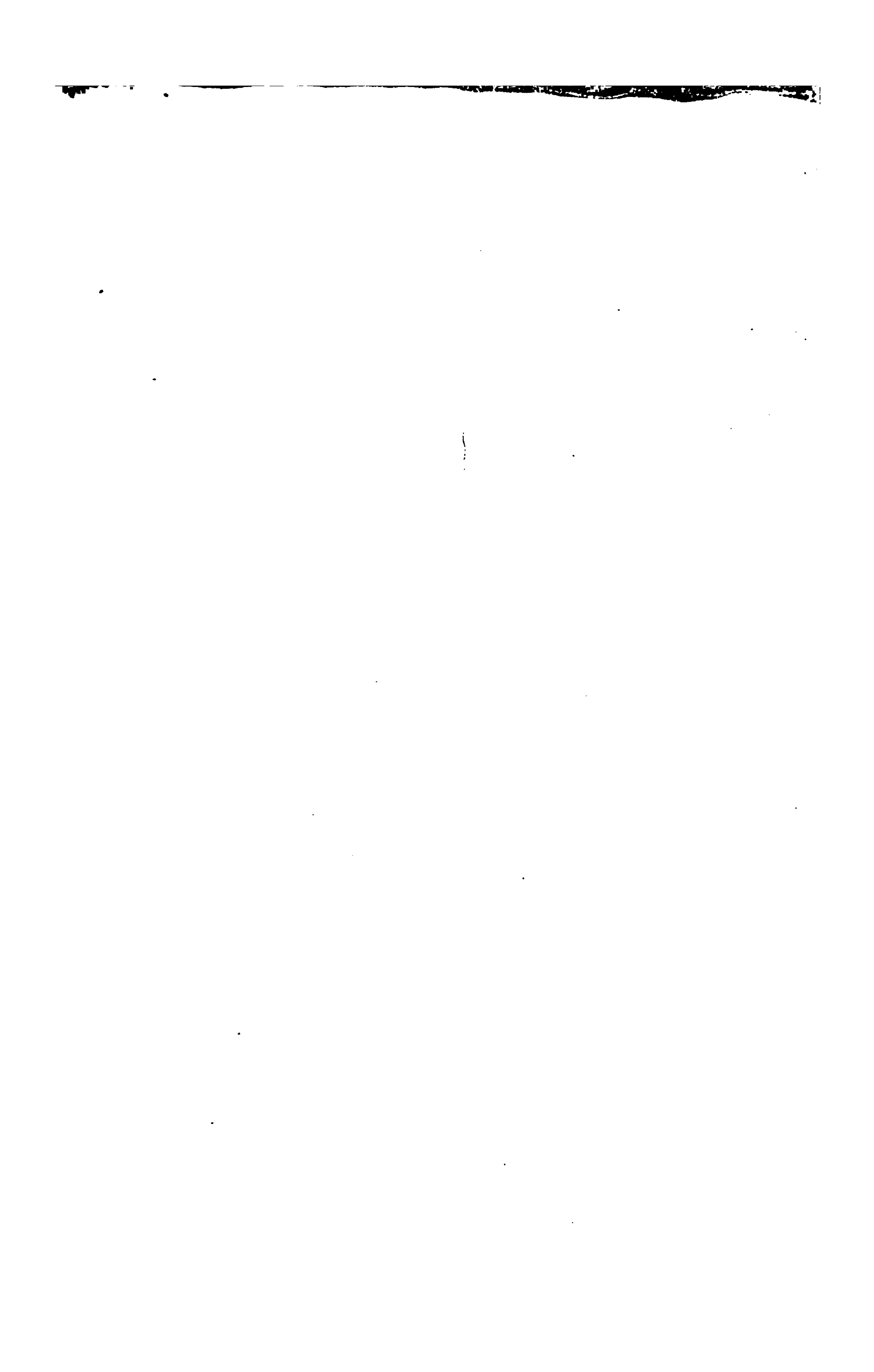
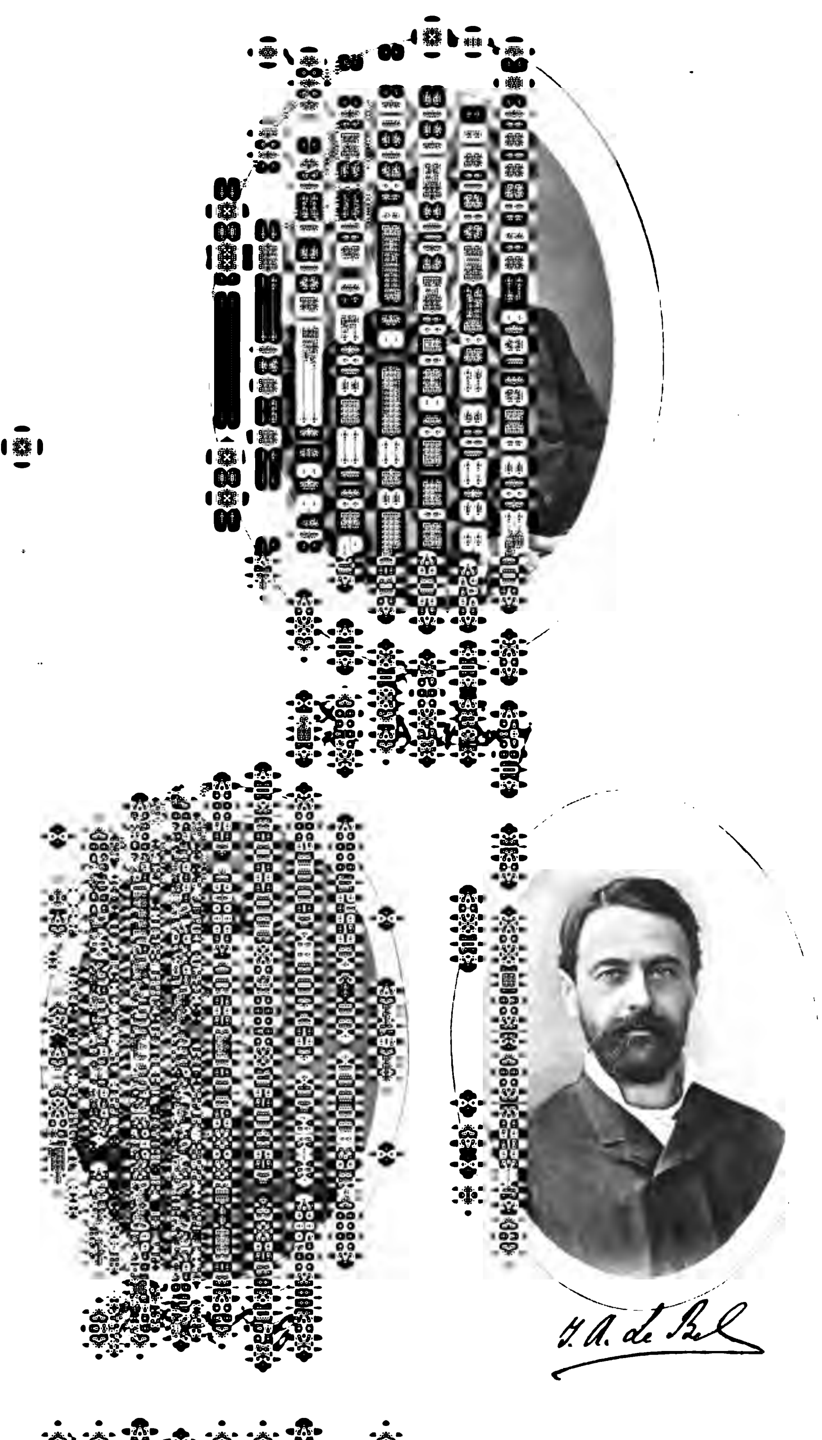



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE









Meisenbach Riffarth & Co Berlin heliog

HANDBUCH

DER

STEREOCHEMIE.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. PAUL WALDEN

PROFESSOR DER PHYSIKALISCHEN UND ANALYTISCHEN CHEMIE
AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA

HERAUSGEGEBEN

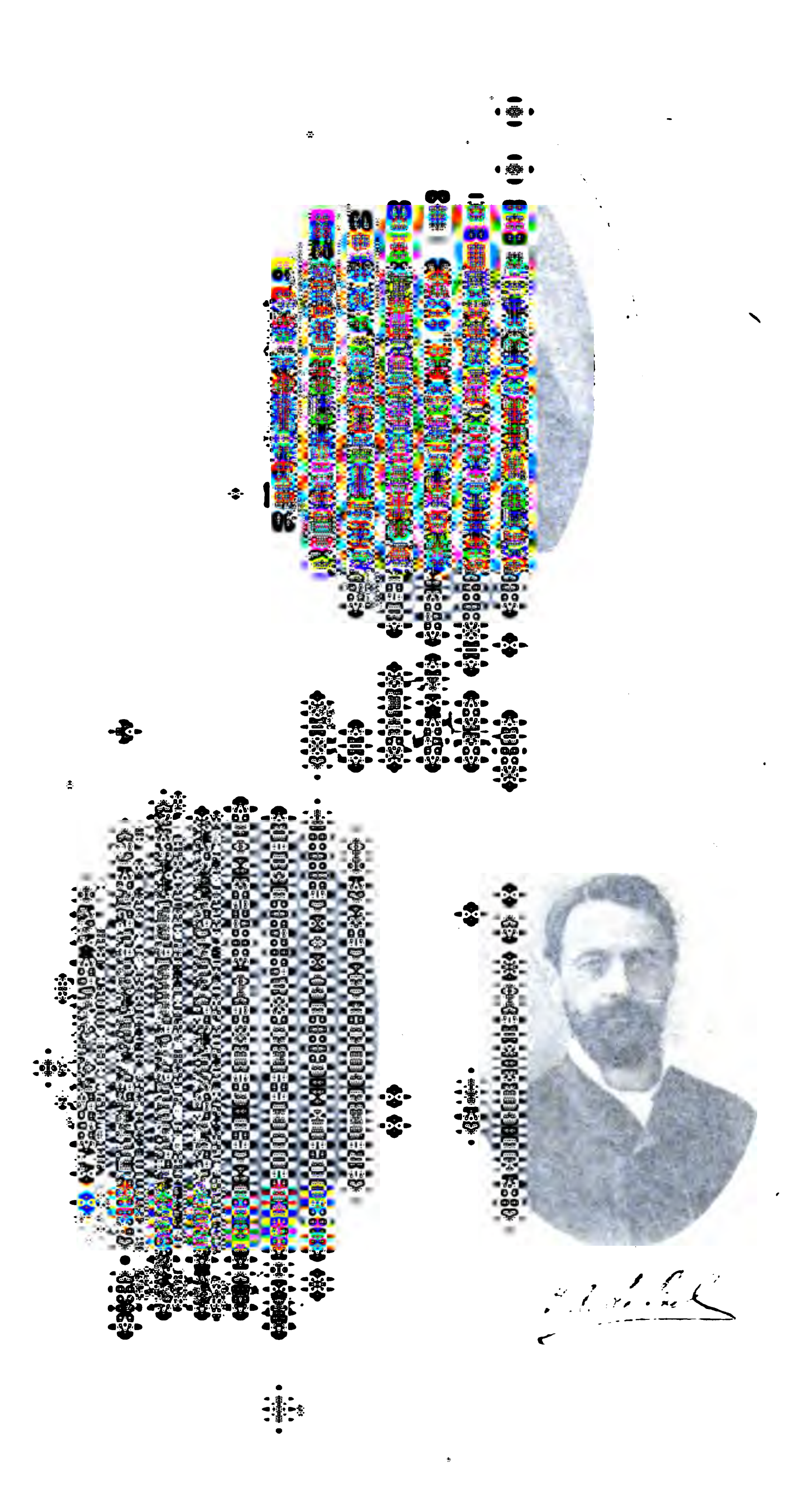
VON

DR. C. A. BISCHOFF

PROFESSOR DER ALLGEMEINEN CHEMIE DASELBST.

MIT ABBILDUNGEN IM TEXT UND DEN BILDNISSEN VON L. PASTEUR, J. A. LE BEL
UND J. VAN'T HOFF.

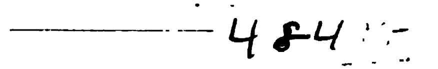
FRANKFURT a. M.
VERLAG VON H. BECHHOLD
1894.



HANDBUCH

DER

STEREOCHEMIE.



UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. PAUL WALDEN

PROFESSOR DER PHYSIKALISCHEN UND ANALYTISCHEN CHEMIE
AM POLYTECHNIKUM ZU RIGA

HERAUSGEGEBEN

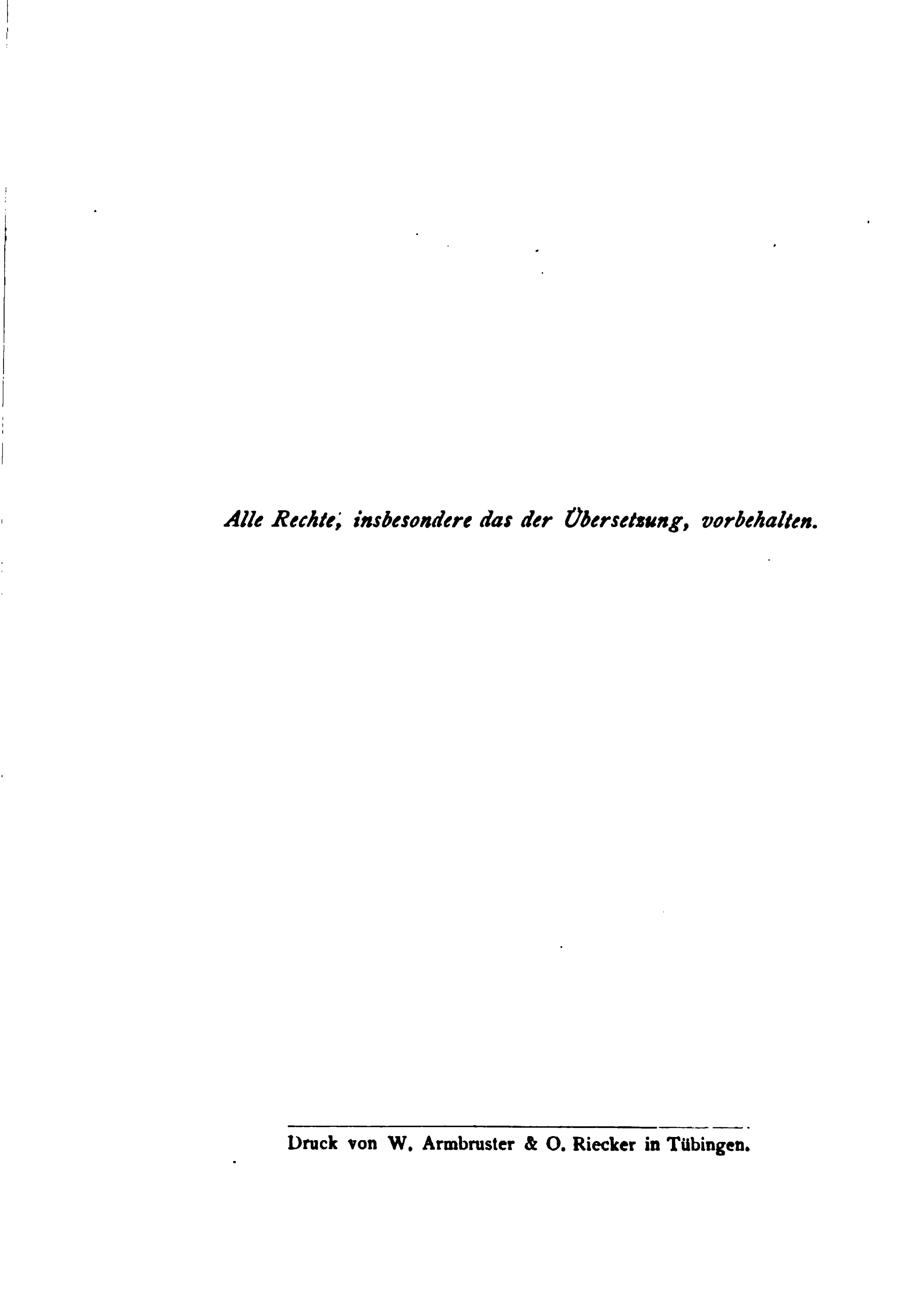
VON

DR. C. A. BISCHOFF

PROFESSOR DER ALLGEMEINEN CHEMIE DASELBST.

MIT 250 ABBILDUNGEN IM TEXT UND DEN BILDNISSEN VON L. PASTEUR, LE BEL
UND J. VAN'T HOFF.

FRANKFURT a. M.
VERLAG VON H. BECHHOLD
1894.



Druck von W. Armbruster & O. Riecker in Tübingen.

JOHANNES WISLICENUS

ZUGEEIGNET.

Inhaltsverzeichnis.

Spezieller Teil.

I. Abteilung.

Das Verhältnis der stereochemischen Theorien zu dem optischen Drehungsvermögen der organischen Körper.

II. Abteilung.

Die geometrische Isomerie.

III. Abteilung.

Die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse bei den chemischen Reaktionen.

Verzeichnis der Abkürzungen.

Die den **Zeitschriften** beigedruckten Zahlen geben an, wie weit die Litteratur bei der Bearbeitung des **Nachtrags** berücksichtigt wurde.

A. . . . . . . = Liebig's Annalen der Chemie (und Pharmacie) 278, 379. Spl. = Supplementband.
A. ch. . . . . = Annales de chimie et de physique [7] I, 575.
Am. . . . . = American chemical Journal XVI, 235.
Auwers (1890) = „Die Entwicklung der Stereochemie", Heidelberg, Carl Winter's Verlag.
B. . . . . . . = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. XXVII, 1046 (R) = Referatenband, XXVII, 295.
Chem. N. . . = Chemical News. 69, 192.
Ch. R. . . . = Chemisches Repertorium der Chemiker-Zeitung. XVIII, 112.
Ch. Z. . . . = Chemiker-Zeitung, 1894, I, 660.
C. r. . . . . = Comptes rendus de l'académie des sciences de Paris 118, 898.
G. . . . . . . = Gazzetta chimica italiana. XXIV [1], 296.
H. . . . . . . = Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie. XIX, 224.
J. . . . . . . = Jahresbericht der Chemie.
Jb. . . . . . = Jahrbuch der Chemie, herausgegeben von R. Meyer.
J. pr. . . . . = Journal für praktische Chemie [2] 49, 408.
J. r. G. . . . = Journal der russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft XXVI, 57.
König (1889) . = „Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe". Leipzig, Bär & Herrmann.
Kühling (1893) = „Handbuch der stickstoffhaltigen Orthokondensationsprodukte", Berlin, R. Oppenheim.
M. . . . . . . = Monatshefte für Chemie, XV, 146.
P. . . . . . . = Poggendorff's Annalen der Physik N. F. 52, 208.
Ph. Ch. . . . = Zeitschrift für physikalische Chemie XIII, 760.
Pinner . . . = „Die Imidoäther". Berlin, R. Oppenheim.
Pr. . . . . . = Proceedings of the chemical Society N. 136.
R . . . . . . = Recueil des traveaux chimiques des Pays-Bas. XII, 350.
Sch. J. . . . = Schulz und Julius, „Tabellarische Uebersicht der künstl. org. Farbstoffe". Berlin, R. Gaertner. 2. Aufl. 1891.
Seelig (1892) . = „Organische Reactionen und Reagentien". Stuttgart, Cotta.
Soc. . . . . = Journal of the chemical society of London. 65. 335.
van 't Hoff-Herrmann (1877) . . . . . = „Die Lagerung der Atome im Raume". Braunschweig, Vieweg.

van 't Hoff (1887) . .	=	„Dix années dans l'historie d'une théorie". Rotterdam, Bazendijk.
Werner (1891) . . .	=	„Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz". Vierteljahrschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft XXXVI.
Wislicenus (1887) Wislicenus (1889)	=	„Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen". Leipzig, Hirzel, 1. und 2. Aufl.
Wislicenus (1890) .	=	Dekanatschrift. Leipzig.
Wunderlich (1886) .	=	„Configuration organischer Moleküle". Würzburg—Leipzig, Leitholdt.
Z.	=	Zeitschrift für Chemie.
Z. a. Ch.	=	Zeitschrift für anorganische Chemie VI, 212.
Zb.	=	Chemisches Centralblatt 1894 [I]. 888.
Z. Kr.	=	Zeitschrift für Krystallographie XXII, 629.

---

m = Meta.	d = Dichte.	Fp. = Schmelzpunkt.
o = Ortho.	K = Elektrolytische Dissociationskonstante.	Sdp. = Siedepunkt.
p = Para.		Zp. = Zersetzungspunkt.

Andere in dem Abschnitte über „Optische Isomerie" gebrauchte Abkürzungen s. p. 177.

Einleitung.

«Seit langer Zeit ist es erkannt und anerkannt, dass die chemischen Erscheinungen als Probleme der Mechanik aufgefasst werden müssen.»[1])

Schon im Jahre 1758 erteilte die Academie von Rouen dem «Essai de Chimie Méchanique» von *Le Sage* einen Preis für die Lösung des zweiten Teiles einer von ihr gestellten Aufgabe, welche folgendermassen lautete: «Déterminer les affinités, qui se trouvent entre les principaux mixtes, ainsi que l'a commencé Mr. *Geoffroy*, et trouver un Système Phisico-Méchanique de ces affinités.»

Manche Versuche sind seit jener Zeit angestellt worden, ein derartiges System zu finden und zu begründen — keiner aber hat das ersehnte Ziel erreicht. So gewaltig an Umfang der Bau des chemischen Lehrgebäudes — Dank den zahllosen eifrigen Händen, die an ihm mitgearbeitet haben — geworden ist, so mangelt ihm noch immer die genügend tiefe sichere Fundamentierung. Die Grundmauern, welche in der Form der atomistischen Hypothese errichtet sind, die Gewölbe, als welche wir die der Strukturchemie angehörende Verbindungsweise der Atome betrachten können, haben seither allerdings sich als hinreichend stark erwiesen, um die Veränderungen, welche im Lauf der Zeiten an unserem Bauwerk vorgenommen worden sind, zu tragen, und wir dürfen auch hoffen, dass jene Fundamente es gestatten werden, noch manche Stockwerke, manche Façadenänderungen — dem modernen Stile entsprechend — hinzuzufügen. Aber — um bei dem einmal entworfenen Bilde zu bleiben — der vorsichtige Bauherr lässt, wenn er einen wesentlichen Umbau vornehmen will, vom Sachverständigen nach wissenschaftlichen und praktisch bewährten Methoden die Fundamente einer erneuten Prüfung unterziehen, zumal wenn dieselben aus einer Zeit stammen, die mehr nach der Erfahrung, als nach den später erst auch theoretisch erprobten Principien gearbeitet hatte.

---

[1]) *Lothar Meyer*, Zeitschrift f. Chemie 1868, 446.

So sind wir denn auch in der Entwickelung der Chemie bei einer Periode angelangt, in der die Konstruktionen unserer Fundamente: die Atome in ihren gegenseitigen Bindeverhältnissen, auf's neue in den Vordergrund des Interesses geschoben wurden. Der Anstoss hierzu lag in der Einführung eines bis dahin vernachlässigten Begriffes in den Kreis der chemischen Ueberlegungen: in der Berücksichtigung des **Raumes**, der räumlichen Verhältnisse.

Dieser Teil unserer Wissenschaft hat denn auch nacheinander die Bezeichnungen: «**la chimie dans l'espace**», — «**Chemie im Sinne der räumlichen Betrachtungsweise**», — «**Lehre von der geometrischen Isomerie**» geführt, bis auf den Vorschlag *Victor Meyer*'s hin die Bezeichnung: «**Stereochemie**» sich am meisten eingebürgert hat.

«Die Stereochemie — sagt *Le Bel* in einem 1891 in der chemischen Gesellschaft zu Paris gehaltenen Vortrag[1]) — ist eine positive Wissenschaft und verdient durch ihre zahlreichen, experimentellen Verifikationen, wie durch die Entdeckungen, die sie veranlasst hat, die Stelle, die sie sich in den Hochschulen errungen hat.»

Das vorliegende Buch soll die Aufgabe erfüllen, der Stereochemie womöglich noch weitere Anhänger zu gewinnen. Diese Disciplin ist in den letzten Jahren so rasch verbreitert worden, dass es dem Einzelnen, der nicht von vornherein alle zu diesem Gebiet gehörenden Neuerscheinungen verfolgt hat, nicht mehr ganz leicht wird, sich aus den in zahlreichen Zeitschriften und Broschüren niedergelegten Gedanken und Experimentaluntersuchungen ein übersichtliches Bild von der Entwickelung und dem gegenwärtigen Zustand der Stereochemie zu konstruieren.

Wohl ist es zur Zeit, bei der ununterbrochenen Wandlung, denen die Spekulationen der Stereochemiker mit Rücksicht auf die reichlich quellende, täglich neues liefernde Experimentalforschung noch ausgesetzt sind, schwierig, schon jetzt eine scharfe Abgrenzung des Gebietes unserer Disciplin zu geben, aber die Ergebnisse der letzten Jahre haben es doch ermöglicht, sichere Anhaltspunkte für eine logische Gliederung des Stoffes zu gewinnen.

Im allgemeinen Teil dieses Buches soll eine Uebersicht geboten werden über die grundlegenden Principien der Stereochemie, und für diesen Teil erachtete ich es als zweckmässig, die Darstellung möglichst an der Hand der historischen Entwickelung durchzuführen. Sie führt uns in die Gedankenwerkstatt der einzelnen Forscher, und wir sehen, wie der Eine auf den Schultern der Vorgänger stehend, der Andere unabhängig von diesen zu Weiterentwickelungen gelangt ist. Hier

[1]) «Drehvermögen und Molekularstruktur» (Revue scientifique T. XLVIII. p. 609) vgl. Naturwissenschaftliche Rundschau. VII, 32 u. 46.

habe ich das Eingehen in Details möglichst vermieden, um den Zusammenhang der Entwickelung deutlicher hervortreten zu lassen. Bei der Berücksichtigung der Litteratur strebte ich nach möglichster Vollständigkeit, und so wird der Leser hier manches finden, was seither von Anderen, die sich mit der Darstellung der Entwickelung der Stereochemie beschäftigt haben, nicht berührt worden ist.

An diesen allgemeinen, den Theorieen gewidmeten Teil, schliesse ich den speciellen an, welcher nach den drei Hauptrichtungen, die die im Gebiete der Stereochemie angestellten Experimentalforschungen genommen haben, in drei Unterabteilungen gegliedert ist:

1. das Verhältnis der stereochemischen Theorieen zu dem optischen Drehungsvermögen der organischen Körper;
2. die geometrische Isomerie und
3. die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse bei den chemischen Reaktionen.

In diesem Umfang erscheint die Aufgabe der Stereochemie insofern als eine erweiterte, als nun nicht mehr allein Probleme der chemischen Statik, sondern auch solche der chemischen Dynamik ihr zugewiesen werden, so dass also die Lehre von der «räumlichen Anordnung der Atome in der Molekel» nunmehr zur Lehre von der «Bewegung der Atome im Raume» erweitert werden soll.

Dass eine solche Erweiterung logisch gerechtfertigt ist, darf wohl aus dem Hinweis auf die Aufgabe der Naturwissenschaften überhaupt gefolgert werden. Wir sollen ja den ursächlichen Zusammenhang der Dinge so erforschen, dass wir für jeden möglichen Fall die eintretenden Erscheinungen aus den gegebenen Bedingungen im Voraus bestimmen können. Die chemischen Erscheinungen aber sind den allgemeinen Grundsätzen der Mechanik, den Gesetzen des Gleichgewichts und der Bewegung, unterworfen, und diese können nur mit Berücksichtigung des Raumes verfolgt werden.

Allgemeiner Teil.

Die historische Entwickelung der Principien der Stereochemie.

Die Zusammensetzung einer Molekel kann man sich in zwei verschiedenen Arten vorstellen:[1])

1. Die Atome, aus denen sie besteht, haben keine festen Stellungen zu einander; dieses Verhalten kann als der Zustand innerer Unbeständigkeit oder als der chaotische Zustand bezeichnet werden.

2. Die mittleren Gravitationscentra der Atome, welche die Molekel bilden, sind zu einander fixiert: Zustand der inneren Stabilität.

Diese letztere Vorstellung rührt von *Dumas* her. *Dumas* fand, dass gewisse Körper trotz der Substitutionen, welche sie erleiden, ihre Eigenschaften und chemischen Funktionen behalten. «In solcher Weise», sagte er, «ersetzt man in einem Gebäude einen Stein durch einen andern, und dennoch behält es seine Gestalt und seine allgemeinen Eigenschaften». Dieses Wort «Gebäude» führte zur Vorstellung von der Festigkeit der relativen Orte der Atome.

Der Vergleich von *Dumas* erhielt eine neue Stütze in der Entdeckung des Isomorphismus durch *Mitscherlich*. Aber der Isomorphismus reicht nicht sehr weit: er geht verloren, während die chemische Konstitution oft dieselbe bleibt. Er gestattet uns also keine Entscheidung darüber, ob die Molekel den Zustand innerer Stabilität darbietet oder den chaotischen Zustand. In die «Struktur» der Molekel weiter einzudringen, gestatteten uns Erwägungen, welche der reinen Chemie entlehnt worden sind. Führen wir die aromatischen Radikale, wie das Benzol, das Naphtalin, in die fetten Körper ein, so behalten sie auch hier ihre Natur bei. Auch in der fetten Reihe selbst finden wir Analoges: die Isopropylverbindungen bleiben verschieden von denen

[1]) Vgl. hierzu den oben erwähnten Vortrag *Le Bel's*.

des Propyls, und die Radikale behalten ganz allgemein ihre Individualität.

Diese Thatsachen — von *Gerhardt* erkannt und an's Licht gebracht — sind von der Schule *Wurtz'* und *Kekulé's* präcisiert worden; man kam so zu dem System der entwickelten Formeln und brachte die Atome in eine bestimmte Anzahl funktioneller Gruppen, welche in den entwickelten Formeln durch Striche getrennt wurden.

Wie sich diese funktionellen Gruppen unter einander verhalten, ob die fünf Radikale, welche im Chlorammonium mit dem Stickstoff verbunden sind, oder die vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Radikale in den gesättigten Körpern in feste Stellungen geordnet sind, oder ob sie sich ordnungslos um das polyvalente Atom drehen: dieses Problem zu lösen ist die Chemie allein ohnmächtig.

Zu dem Versuch einer Lösung gelangte man zuerst, als *Pasteur* die Betrachtungen der Symmetrie und Disymmetrie in die Wissenschaft einführte.

Dieser bahnbrechende Versuch *Pasteur's* ist niedergelegt in zwei Vorträgen, welche der Genannte am 20. Januar und 3. Februar 1860 in der Société chimique zu Paris gehalten hat[1]) und die unter dem Titel: «Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen» neuerdings von *M.* und *A. Ladenburg* in's Deutsche übersetzt und herausgegeben worden sind.[2])

Pasteur ging aus von der Veränderung, die das polarisierte Licht beim Hindurchgehen durch gewisse chemische Verbindungen erleidet. Man wusste bereits, dass die Quarzkrystalle, bei denen die hemiëdrische Fläche links liegt, die Polarisationsebene nach links drehen und umgekehrt; man kannte auch das Drehungsvermögen bestimmter gelöster oder flüssiger Körper. *Pasteur* deckte nun die fundamentale Thatsache auf, dass, wenn ein Körper in Lösung aktiv ist, sein Krystall regelmässig ebenso wie der Quarz, sich nicht deckende Hemiëdrie besitzt, und dass zwischen dem Sinne der Hemiëdrie und dem Sinne des Rotationsvermögens stets eine Beziehung besteht. Das Verhältnis dieser Beziehung zu der chemischen Art der Verbindungen stellte *Pasteur* durch folgende Ueberlegungen fest:

Die chemische Art definiert er als die Zusammenfassung aller Individuen, welche aus denselben Elementen in denselben Zusammensetzungs- und Lagerungsverhältnissen bestehen. Alle Eigenschaften der Körper sind Funktionen dieser Faktoren und der Zweck all unserer Forschungen ist der, durch die Untersuchung jener Eigenschaften zu der Kenntniss dieser Faktoren zu gelangen.

---

[1]) Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Paris 1861.

[2]) *Ostwald's* Klassiker der exakten Wissenschaften No. 28. 1891.

Bei den isomeren Körpern sind die Elemente und ihre Zusammensetzungsverhältnisse dieselben, die Atomlagerung allein ist eine andere. Das grosse Interesse an der Isomerie liegt in der Einführung des Princips, wonach die Körper schon durch eine andere Lagerung der Atome in ihren chemischen Molekeln deutlich verschieden sein können und es auch wirklich sind.

Untersucht man in Bezug auf ihre Formen und die Wiederkehr ihrer identischen Teile irgend welche Körper, so erkennt man bald, dass sie sich in zwei grosse Klassen teilen lassen mit folgenden Merkmalen:

Die einen geben ein Spiegelbild, das sich mit dem Urbild decken kann, das Spiegelbild der anderen vermag dies auf keine Weise, obgleich es getreulich all seine Einzelheiten wiedergiebt: eine gerade Treppe, ein Zweig mit zweizeiligen Blättern, ein Kubus, der menschliche Körper sind Beispiele für die erste Klasse von Körpern. Eine gewundene Treppe, ein Zweig mit spiralförmigem Blätterstand, eine Schraube, eine Hand, ein unregelmässiges Tetraëder sind Formen der zweiten Gruppe. Diese letzteren haben keine Symmetrieebene.

Da nun das Individuum jedes zusammengesetzten Körpers seine chemische Molekel, diese aber eine Gruppe von Atomen ist, welche nicht beliebig durcheinander laufen, sondern in einer sehr bestimmten Anordnung zu einander stehen, so wäre es sicher sehr merkwürdig gewesen, wenn die Natur, die sich in ihren Effekten so mannigfaltig zeigt, und deren Gesetze die Existenz so vieler Arten von Körpern gestattet, uns nicht in den Atomgruppen der zusammengesetzten Molekeln die eine und die andere jener zwei Kategorieen dargestellt hätte, in die sich die materiellen Dinge überhaupt teilen lassen. Es wäre mit anderen Worten erstaunlich gewesen, wenn es unter allen chemischen Substanzen, den natürlichen und künstlichen nicht auch Individuen geben sollte mit sich deckendem und solche mit sich nicht deckendem Spiegelbilde.

Chemisch ausgedrückt lassen sich also alle Körper einteilen in solche mit asymmetrischen und solche mit symmetrischen Atomgruppen.

Da nun keine Unsymmetrie möglich ist ohne die Existenz einer gewissen inneren Stabilität in der Molekel, war das Grundprincip der Stereochemie gegeben durch die Vergleichung der zwei Treppen. Dieser Vergleich wird denn auch von *Pasteur* herbeigezogen, um die Isomerieverhältnisse der Traubensäure und der Rechts- und Linksweinsäure zu erklären, worauf im speciellen Teil dieses Buches näher eingegangen werden soll.

Um dieselbe Zeit, als diese Ueberlegungen *Pasteur's* bekannt wurden, beschäftigte sich der grosse Philosoph der organischen Chemie *August Kekulé* damit, einen näheren Einblick in den Bau der chemischen Molekeln zu gewinnen. Er bearbeitete das grosse Gebiet der chemischen Thatsachen zur Herausgabe seines «Lehrbuches der organischen Chemie». Auch er gelangte, wenn auch in anderem Sinne als *Pasteur*, zur Unterscheidung zwischen Symmetrie und Disymmetrie in den organischen Verbindungen. Seine Folgerungen aus dem chemisch verschiedenen Verhalten einzelner sonst gleichartiger Atome in verschiedenen Verbindungen führten ihn zu Ansichten, die in weniger bestimmter Form wohl von den meisten Chemikern der damaligen Zeit gehegt, von ihm aber zuerst schärfer präcisiert wiedergegeben wurden.

Aus dem «Lehrbuch der organischen Chemie»[1]) von *A. Kekulé* verdienen folgende Gedanken hier erwähnt zu werden:

Kekulé glaubt, dass die rationellen Formeln nur Umsetzungs-, aber keine Konstitutionsformeln seien, dass sie also in keiner Weise die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung ausdrücken sollen.[2]) Er hält es für an sich einleuchtend, dass man die Stellung der Atome im Raume, selbst wenn man sie erforscht hätte, nicht auf der Ebene des Papiers durch nebeneinander gestellte Buchstaben darstellen kann; dass man vielmehr dazu mindestens einer perspektivischen Zeichnung oder eines Modelles bedarf. Dass man aus dem Studium der Metamorphosen die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung nicht ermitteln könne, schliesst er aus der Ueberlegung, dass die Art, wie die Atome aus der sich verändernden und in Zerstörung begriffenen Substanz austreten, unmöglich beweisen könne, wie sie in der bestehenden und unverändert bleibenden Verbindung gelagert sind. Die Lagerung der Atome glaubt er vielmehr nur durch ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindung aufklären zu können. Obgleich es demnach zur damaligen Zeit nicht möglich erschien, eine einigermassen begründete Ansicht über die relative Stellung der einzelnen Atome aufzustellen, so musste doch angenommen werden, dass die relative Stellung der Atome von wesentlichem Einfluss auf die Natur der Verbindung ist. Er erklärt dieses[3]) näher an den Erscheinungen, welche bei der Einführung bezw. Abspaltung von Chlor an vielen Verbindungen zu Tage treten und meint: «man möchte sagen, dass in manchen Fällen (wo die Entziehung des Chlors nicht gelingt) dasselbe sich an einer für den einwirkenden Stoff unzugänglichen Stelle, gewissermassen im Innern der Substanz befindet, während

[1]) Erlangen 1861—64, Verlag von Encke.

[2]) l. c. p. 157.

[3]) l. c. p. 173.

es bei den meisten Körpern an leicht angreifbarer Stelle befindlich und so der Wirkung der einwirkenden Substanz ausgesetzt ist.»

Aus dem eigenthümlichen Verhalten der Glycerinsäure:[1])

$$\left.\begin{matrix} C_3 H_3 O \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

schliesst er, dass von den drei typischen Wasserstoffatomen, die diese Säure enthält, das eine in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen liegt und deshalb ein ähnliches Verhalten wie der Wasserstoff der Essigsäure zeigt; die beiden anderen befinden sich nahe bei je einem Sauerstoffatom und verhalten sich daher ähnlich wie der typische Wasserstoff des Alkohols. Dieses, sowie ähnliche Beispiele, führen ihn zu dem Schluss, dass es notwendig die Natur der umliegenden Atome sein muss, die es veranlasst, dass die Stelle, welche irgend ein Atom inne gehabt, mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit gerade durch dieses oder jenes andere Atom eingenommen werden kann: eine unsymmetrische Stellung der Atome veranlasst also stets ein unsymmetrisches Verhalten der Verbindung, d. h. verschiedenes Verhalten einzelner an sich gleichartiger Atome. Umgekehrt veranlasst symmetrische Stellung der Atome innerhalb der Molekel stets gleichartiges Verhalten.

Die indifferente Natur der meisten Kohlenwasserstoffe erklärt er daraus, dass in Verbindungen, in welchen alle Wasserstoffatome in Bezug auf die übrigen Atome gleichartig gestellt sind, kein Grund vorhanden sei, warum Einzelne mit besonderer Leichtigkeit gegen andere Atome ausgetauscht werden sollten.

In einem Aufsatz: «Ueber die verschiedenen Erklärungsweisen einiger Fälle von Isomerie» versucht *Butlerow*[2]) die abweichenden Schlüsse, zu denen *Kolbe* und *Kekulé* gekommen waren, dadurch zu erklären, dass die beiden Forscher nur in Folge einer abweichenden Auffassung dessen, was eigentlich «chemische Konstitution» heisst, zu den verschiedenen Erklärungsprincipien gekommen seien. Aus dem, was *Gerhardt* und *Kolbe*, jeder in seinem Lehrbuch, aussprechen, ergiebt sich von selbst, dass beide Forscher mit dem Worte «Konstitution» ganz verschiedene Begriffe verbinden. *Gerhardt*, so auch *Kekulé*, verstehen unter Konstitution die Lagerung der Atome: «la constitution moléculaire des corps, c'est à dire, le veritable arrangement de

[1]) l. c. p. 174.

[2]) Zeitschrift für Chemie und Pharmacie 1863, p. 500—534.

leurs atomes»,[1]) während *Kolbe*[2]) von den «eigentlichen Angriffspunkten der chemischen Verwandtschaftskräfte» redet und sogar glaubt, dass wir «durch unsere Forschungen niemals eine klare Anschauung von der Art, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind, gewinnen werden».

Damals scheint an eine Einschränkung in der Erforschung der Lagerung der Atome auf die Ebene von Niemand gedacht worden zu sein, sondern unter «Konstitution» wurde von der Schule der oben Genannten offenbar etwas ganz ähnliches gedacht, was wir heute als «Konfiguration» bezeichnen. Da nun die Richtung der damaligen Forschung ohne Rücksicht auf diese Differenzen in dem, was man überhaupt werde erreichen können, wesentlich dahin ging, den Zusammenhang der Radikale oder Atome aufzuklären, was sich später zur Lehre von der gegenseitigen Bindung und der verschiedenen Reihenfolge derselben erweitert hat, so glaubte *Butlerow* durch Einführung eines neuen Begriffes die Divergenz der Ansichten ausgleichen zu können.

Zur Begründung des Ausdruckes «chemische Struktur» führt *Butlerow* an, dass derselbe nicht wie das Wort «Konstitution» in verschiedener Bedeutung gebraucht sei. Er sagt ferner,[3]) dass der Ausdruck «topographische Lagerung der Atome» deshalb kaum bequem sei, weil er den Begriff über die Bestimmung der Stellung der Atome im Raume involviert. «Eine Notwendigkeit, über diese Stellung zu sprechen und die Existenz physikalischer Atome anzunehmen, indem man über den chemischen Zusammenhang chemischer Atome spricht, sehe ich nicht ein, und nur, wenn diese Notwendigkeit bewiesen wäre, würde man behaupten können, dass die Betrachtungsweise von *Kolbe* nichts anderes ist, als ein Versuch, die räumliche Lagerung der Atome zu bestimmen. So lange die Betrachtung der räumlichen Lagerung der Atome für chemische Zwecke unwesentlich ist, so lange es Chemiker giebt, welche sogar die Möglichkeit, diese Lagerung zu bestimmen, für vergeblich halten, wird die Beibehaltung der diese Bestimmung voraussetzenden Ausdrücke nur der gewünschten und für die Fortschritte der Wissenschaft höchst wichtigen Vereinigung verschiedener (im Principe aber ähnlicher) Ansichten hindernd im Wege stehen . . . . Der Meinung von *Kekulé*,[4]) dass man die Stellung der Atome im Raume nicht auf der Ebene des Papieres darstellen kann, wird man kaum beistimmen können; durch mathematische Formeln wird die Stellung der Punkte im Raume doch ausgedrückt und es ist

[1]) *Gerhardt,* Traité etc. IV. 561.
[2]) Lehrbuch I., 13 und II., 576.
[3]) Zeitschrift f. Ch. u. Ph. 1863, p. 504.
[4]) Lehrbuch I, 158.

wohl zu hoffen, dass die Gesetze, welche die Bildung und das Bestehen chemischer Verbindungen regieren, einmal ihren mathematischen Ausdruck finden werden .... Sollten diese Atome wirklich existieren, so sehe ich nicht ein, warum alle Versuche die räumliche Lagerung derselben zu bestimmen, wie *Kolbe* meint, vergeblich sein sollten; warum sollte uns die Zukunft nicht belehren, solche Bestimmungen auszuführen? Ich brauche kaum beizufügen, dass ich unter dieser Bestimmung nicht etwa das Erreichen vollständiger Sicherheit, sondern nur das der grossen Wahrscheinlichkeit meine, gleich z. B. der, mit welcher man die verschiedenen Arten der Lichtwellen bestimmt.»

Ein weiterer Satz *Butlerow*'s aus seinem Lehrbuch[1]) möge hier noch Platz finden: «Es ist leicht möglich, dass einige Isomere in Wirklichkeit nicht bestehen, dass die ihnen entsprechende Verteilung der Atome kein dauerhaftes Gleichgewicht bildet, dass daher unter Umständen, die zu ihrer Bildung erforderlich sind, durch Umsetzung der Atome andere ihnen verwandte Körper entstehen.»

Aus diesem Falle des Nichtbestehens können natürlich, bei genügender Menge gesammelter Thatsachen, neue Verallgemeinerungen und Gesetze abgeleitet werden, was *Butlerow* als eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie erscheint, deren Lösung ihr in nächster Zukunft obliege.[2])

Endlich muss zur Charakteristik der Ansichten der damaligen Zeit noch der folgende Satz angeführt werden:[3])

«Das chemische Verhalten eines jeden in einer zusammengesetzten Molekel enthaltenen Atoms irgend eines Elementes wird bedingt einerseits durch seine Natur und die chemische Lagerung in der Molekel, andererseits durch die Natur, Quantität und chemische Lagerung der übrigen, in derselben Molekel enthaltenen Atome.»

Der im Jahre 1863 von *L. Carius*[4]) eingeführte Begriff der «physikalischen Isomerie» ist von demselben Forscher im folgenden Jahre[5]) näher präcisiert worden. Die nahen Beziehungen der physikalischen Isomerie zu der stereochemischen erfordern eine wenigstens kurze Charakteristik des Standpunktes von *Carius*. Ausser

[1]) Kasan 1864, Leipzig (Quadt und Händel) 1868, p. 49.
[2]) l. c. p. 721.
[3]) l. c. p. 720.
[4]) Annalen der Chemie 126, 216.
[5]) l. c. 130, p. 237.

der Metamerie, die in seiner Auffassung mit der modernen Strukturisomerie sich deckt, unterscheidet er die physikalische Isomerie, welche auf einer «verschiedenen Aggregation der Molekeln» beruhen soll und die «chemisch-physikalische Isomerieen». Diese letztere, «welche, ohne nachweisbar Metamerieen zu sein, doch verschiedenes Verhalten zeigen und dabei verschiedenes specifisches Volumen haben, würden verschiedene räumliche Entfernung einzelner Atome oder Atomgruppen von den übrigen innerhalb der Molekeln der Verbindung haben, ohne wirklich verschiedene Gruppierung». Welche speciellen Fälle *Carius* den drei Isomerieklassen zuzählt, braucht umsoweniger hier angeführt zu werden, als die Forschungen der folgenden Zeit die von ihm gemachte Einteilung heute als nicht mehr gerechtfertigt erscheinen lassen. Doch muss, um ihm Gerechtigkeit widerfahren zu lassen, noch das Eine hervorgehoben werden, dass er nicht die verschiedene räumliche Entfernung der Molekeln oder einfacher Atome in der Molekel der Verbindung als einzig mögliche Ursache dieser beiden Arten von Isomerie betrachtet, sondern dass vor Allem verschiedene latente Wärme mitwirken oder möglicherweise in gewissen Fällen als Hauptursache auftreten kann.

Dem ersten Versuch, chemische Formeln in einer Weise zu versinnbildlichen, in welcher auch die räumliche Ausdehnung

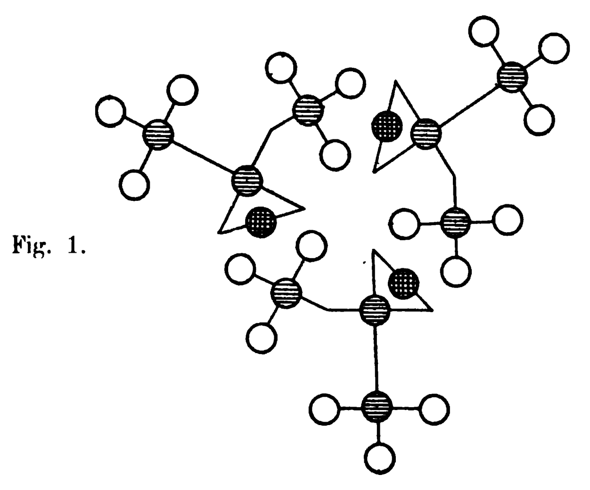


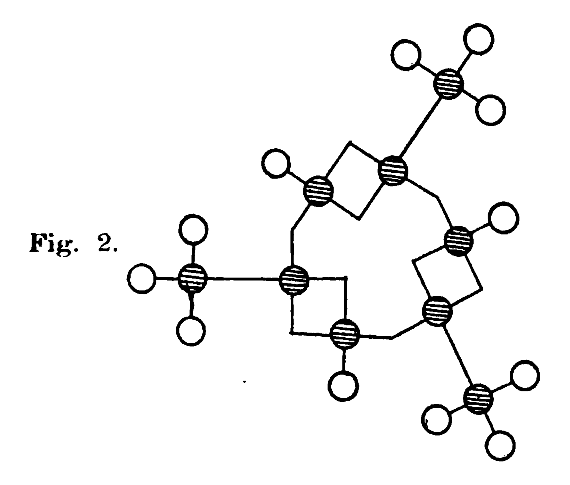
Fig. 1.

berücksichtigt wird, begegnen wir in einer Abhandlung: «Ueber die Konstitution des Mesitylens»,[1]) in welcher *Kekulé* die Bildung des-

[1]) Zeitschrift für Chemie 1867, 3, 214.

selben aus **A c e t o n** unter Benützung der auf Seite 12 (Fig. 1) und Seite 13 (Fig. 2) abgebildeten graphischen Formeln erklärt.

Fig. 2.



In Bezug auf diese Formeln glaubt *Kekulé,* dass sie ein Princip enthielten, dessen man sich bis dahin nicht bedient hat; sie böten vor ähnlichen bisher benutzten graphischen Formeln einige Vorzüge. «Sie sind auch als M o d e l l ausführbar und sogar nach einem Modell gezeichnet.»

An den Modellen, die bis dahin von *Crum Brown, Frankland, Hofmann* u. A. benutzt worden, hat *Kekulé* zu tadeln, dass die damit durchgeführte Methode sich nur s c h e i n b a r im R a u m e bewegt, während in der That Alles in einer Ebene vorgeht.

In den oben gezeichneten Modellen sind die Längen der die Verwandtschaften ausdrückenden Linien so gewählt, dass die Endpunkte dieser Linien stets gleich weit von einander entfernt sind, so dass also in den folgenden Bildern:

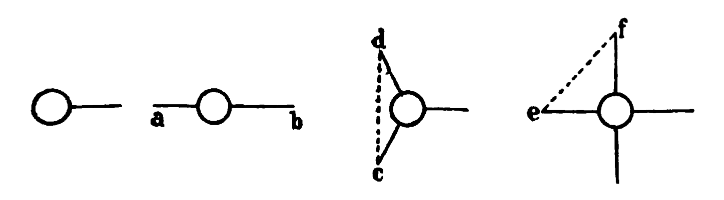
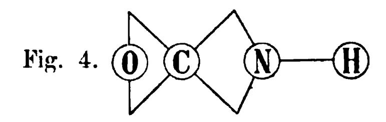


Fig. 3.

ab = cd = ef ist.

Man kann dann alle Atome nicht nur durch eine, sondern auch durch je zwei Verwandtschaftseinheiten mit einander binden:

Fig. 4.


Die Darstellungsweise ist demnach für die am häufigsten vorkommenden Fälle genügend; sie ist aber immer noch sehr unvollständig. Sie gestattet nicht, drei Kohlenstoffaffinitäten gegen drei Verwandtschaftseinheiten zu binden, die einem anderen Kohlenstoffatome oder einem Atome Stickstoff zugehören.

Auch diese Unvollkommenheit lässt sich, im Modell wenigstens, vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaëdrischer Axen so von der Atomkugel auslaufen lässt, dass sie in Tetraëderebenen endigen. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, dass die Abstände der Enden gleich gross sind . . . . «Ein derartiges Modell gestattet das Binden von 1, 2 und von 3 Verwandtschaftseinheiten, und es leistet, wie mir scheint, Alles, was ein Modell überhaupt zu leisten im Stande ist.»

Was *Kekulé* hier bezweckt, ist lediglich ein Versuch, Modelle zu erhalten, mit deren Hilfe man sich Atomverbindungen symbolisieren kann. Ein direkter Zusammenhang zwischen der Tetraëderform und der Art, in welcher die um das Kohlenstoffatom gelagerten vier Radikale oder Atome den Raum erfüllen, ist nicht ausgesprochen.

Die Atome sind hier der Einfachheit wegen als Kugeln dargestellt. Zu jener Zeit regten sich aber auch schon Spekulationen darüber, was die Atome eigentlich seien und zur Charakteristik dieser Richtung seien die «Wirbelatome» angeführt.

William Thomson veröffentlichte im Juli 1867 eine Abhandlung[1]) über «Wirbelatome», in welcher er an *Helmholtz*'s bewundernswerte Entdeckung der Wirbelbewegung der Flüssigkeiten anknüpfend, die Meinung ausspricht, die *Helmholtz*'schen Ringe seien die einzig wahren Atome. Diese Idee hat, obwohl sie ja in der Folgezeit vielfach diskutiert wurde, bisher dem Experimentalchemiker noch wenig Nutzen gebracht. Wir

[1]) Philosophical Magazine and Journal of science. 4. Serie, Bd. 37, p. 15.

wollen uns daher hier auf den Hinweis beschränken, dass die von *Thomson* in der Royal Society of Edinburgh vorgezeigten Diagramme und Modelle die nahezu endlosen Variationen in der Verkettung und Verbindung der «Wirbelatome» illustrieren und dass dieselben seiner Meinung nach mehr als hinreichen, um die Unterschiede und Allotropien der bekannten einfachen Körper und ihrer wechselseitigen Affinitäten zu erklären. Ferner soll schon hier bemerkt werden, dass die Annahme solcher Wirbelatome auch von den Kräften, welche die Atome aufeinander ausüben, Rechenschaft giebt. Für die weitere Entwickelung der Lehre von der «chemischen Fernwirkung» wird man sogar geradezu darauf zurückgreifen müssen, diesen Wirbelatomen eine Art Elasticität zuzuschreiben, zumal sie ja die Eigenschaft der Biegsamkeit und der Undurchdringlichkeit besitzen. Die zwischen den Wirbelatomen befindliche, nicht an ihren Wirbelbewegungen beteiligte Materie vermittelt die Uebertragung der Kraft in ähnlicher Weise, wie nach den Untersuchungen von *Thomson* und *Tait*, *Kirchhoff* und *Boltzmann*[1]) Ringe und andere Körper, welche sich in einer bewegten Flüssigkeit befinden, eine scheinbare, der elektrodynamischen vergleichbare Anziehung aufeinander ausüben.

Als ein erster Versuch, die «Lagerung der Atome im Raume» darzustellen, erscheint die Idee, welche *Gustav Hinrichs*, Professor der Physik, Chemie und Mineralogie an der Staatsuniversität von Jowa, im Jahre 1867 in einem auf Stein gedruckten Manuskript, betitelt: Atommechanik oder die Chemie, eine Mechanik der Panatome», entwickelt.

Hinrichs' Vorstellungen und Konstruktionen unterscheiden sich von denen anderer Chemiker namentlich dadurch, dass er aus den Atomen zunächst in einer Ebene liegende regelmässige Figuren bildet und diese Figuren in parallelen Ebenen mehrfach übereinander geschichtet sich wiederholt denkt. Aus diesen Vorstellungen glaubt er sodann Beziehungen zum Molekularvolumen, zu der Krystallform, der Feuchtigkeit, Schmelzbarkeit, Löslichkeit, der optischen und anderen Eigenschaften der Stoffe ableiten zu können. *Lothar Meyer*, welcher über diese Schrift in der «Zeitschrift für Chemie»[2]) referiert, hat es bei der skizzenhaften Art der Darstellung *Hinrichs'* nicht für möglich befunden, den Grad der Uebereinstimmung zwischen den Annahmen des Verfassers und den Thatsachen zu übersehen und hebt als verdächtig namentlich hervor, dass z. T. mit dualistischen

[1]) Vgl. *O. E. Meyer*, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877.
[2]) N. F. Bd. 6, p. 446.

Formeln operiert wird, und dass alle Betrachtungen auf die als irrig erkannte *Prout'*sche Regel basiert sind. Da mir die Einsicht in die Originalabhandlung nicht möglich war, so muss ich mich damit begnügen, der bibliographischen Vollständigkeit wegen auf diesen Versuch, die stöchiometrischen Erscheinungen auf mechanische Probleme zurückzuführen, hingewiesen zu haben.

Im Jahre 1869 beschäftigte sich *Paterno*[1]) mit dem fünffach gechlorten Aethan und dem Dibromäthan und glaubt, dass es in diesen Fällen sich um eine «feinere Isomerie im Raum» handele. Diese Auffassung brachte ihn zu Ueberlegungen, in welchen man zum ersten Male der bestimmten Vorstellung über die tetraëdrische Anordnung der mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen begegnet.

Unterdessen hatte *Kekulé* die Ueberlegungen über den Aufbau der chemischen Molekeln weiter durchgeführt und, wenn auch zunächst ohne Anwendung auf eine experimentelle Behandlung der Frage, die Probleme näher präcisiert, welche bei einer Erforschung der Lagerungsverhältnisse Berücksichtigung verdienen sollten.

Auf der 43. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck[2]) teilte *Kekulé* die wesentlichsten Gesichtspunkte mit, die allen Betrachtungen über die Konstitution der Salze zu Grunde gelegt werden müssen:

«Von fundamentaler Wichtigkeit ist die Frage, ob in den Molekeln mehrbasischer Säuren die verschiedenen Wasserstoffatome an benachbarten Orten befindlich, also ein und demselben Atom eines mehrwertigen Metalls auch zugänglich seien. Es ist einleuchtend, dass z. B. zwei in einem grösseren Atomcomplex polar gestellte Wasserstoffatome nicht durch dasselbe zweiwertige Metallatom vertreten werden können, denn man kann ebensowenig annehmen, dass ein zweiwertiges Metallatom ein gegebenes Atomsystem diagonal durchdringe, als dass es dasselbe auf für atomistische Anziehungen grosse Entfernungen hin umspanne.

In den Atomsystemen, welche wir Molekeln nennen, muss man offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raum annehmen. Wenn nicht besondere Gründe zu andern Annahmen vorliegen, ist aber wohl zu vermuten, dass in zweibasischen Säuren die beiden Wasserstoffatome polar gestellt sind, für dreibasische Säuren ist kaum eine

---

[1]) «Azione del percloruro di fosforo sul clorale.» Giornale di Scienze naturali ed Economiche. Vol. V. Fasc. I, II; p. 117.

[2]) Referat: Berl. Ber. II. p. 653.

andere als triangulare Stellung, wenn auch nicht notwendig ein gleichseitiges Dreieck, denkbar; bei vierbasischen Säuren erscheint eine tetraëdrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht notwendig ein reguläres Tetraëder.

Aus den weiteren Ueberlegungen kommt *Kekulé* zu dem Schlusse, dass die wasserfreien Salze der zweibasischen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure, mit zweiwertigen Metallen sich von zwei Säuremolekeln herleiten.

Ueber die Ursache des Isomorphismus erklärt sich *Kekulé* dahin, dass man von der Form der Molekeln sprechen könne, wenn man darunter den Raum versteht, der alle Atome einschliesse, den also alle Atome des Systems während ihrer Bewegung (bei der sie stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren) durchfliegen. Diese Form wird stets mehr oder weniger abgerundet und wahrscheinlich in vielen Fällen sehr unregelmässig sein. Die Form der Molekeln wird die relativen Abstände der Molekeln nach den verschiedenen Dimensionen des Raumes bedingen, also die Axenlängen der Krystalle beeinflussen u. s. w. Gleiche Krystallform setzt also nicht notwendig eine allseitige Gleichheit der Form der Molekeln voraus, sondern kann auch durch teilweise und vielleicht sogar einseitige Gleichheit der Molekularformen veranlasst werden. Denkt man sich z. B. Molekeln, deren Form sich der Birnform nähert, so können sie sich unter gewissen Bedingungen so ordnen, dass die Kopfenden die Krystallform veranlassen, in andern so, dass die Krystallform durch die Stielenden bedingt wird.

Seit *Pasteur*'s Untersuchungen der Weinsäuren war kein neues experimentelles Material beigebracht worden, welches die Notwendigkeit einer Berücksichtigung der räumlichen Lagerungsverhältnisse weiter gestützt hätte. Ein solches schichtete sich erst auf, als *Johannes Wislicenus* bei seinen Studien über die Milchsäuren die Unzulänglichkeit der Strukturformeln erwies. Da wir im speziellen Teil dieses Buches, bei dem Kapitel über die optische Aktivität auf die hierhergehörenden Verbindungen näher einzugehen Gelegenheit haben werden, so soll hier als von der grössten Bedeutung für die richtige Erkenntnis der Sachlage nur angeführt werden, zu welchem Schluss *Wislicenus* selbst aus den Ergebnissen seiner Experimentalstudien gelangte. Das Wesentliche derselben war der Nachweis, dass es drei Modifikationen der Oxypropionsäure giebt.

Dieses Resultat veranlasste *Wislicenus* [1]) zu folgendem Ausspruch:

[1]) Naturforscherversammlung zu Innsbruck 1869. Berl. Ber. II, 550. Sitzungsbericht der «chemischen Harmonika» zu Zürich. Berl. Ber. II, 620.

«Es ist somit der erste sicher konstatierte Fall gegeben, dass die Zahl der Isomeren die der Strukturmöglichkeiten übersteigen kann. Thatsachen wie diese werden dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Molekeln von gleicher Strukturformel durch verschiedene Lagerung ihrer Atome im Raume zu erklären und sich nach bestimmten Vorstellungen darüber umzusehen.»

Ueber diese Vorstellungen wird nichts genaueres mitgeteilt, ebensowenig in den ausführlichen Abhandlungen,[1]) doch führte *V. Meyer* gelegentlich seines Vortrages «über die Entwicklung der Stereochemie»[2]) an, dass die damals von *Wislicenus* an die Tafeln geschriebene Formel zwar mit unseren heutigen stereochemischen Formeln noch nicht viel Aehnlichkeit besass, aber doch den Gedanken bestimmt zum Ausdruck brachte, dass unsere bisherigen Symbole, welche lediglich der Strukturtheorie Ausdruck verliehen, nicht ausreichen, um alle chemischen Isomerien zu erklären.

Wislicenus schlug für diese letzteren, durch die Strukturtheorie nicht erklärbaren, die Bezeichnung vor: «Geometrische Isomerie». *Wislicenus* dachte damals auch schon an Versuche, den eigentlichen Grund dieser Isomerieen aufzuklären. Er wies auf die Möglichkeit hin, dass genaue Dichtebestimmungen der Milchsäuremodifikationen eine Verschiedenheit in der molekularen Raumerfüllung ergeben können, vielleicht so, dass die optisch aktive Fleischmilchsäure die Atome nicht in möglichst kleinem Raume zusammengelagert enthält.

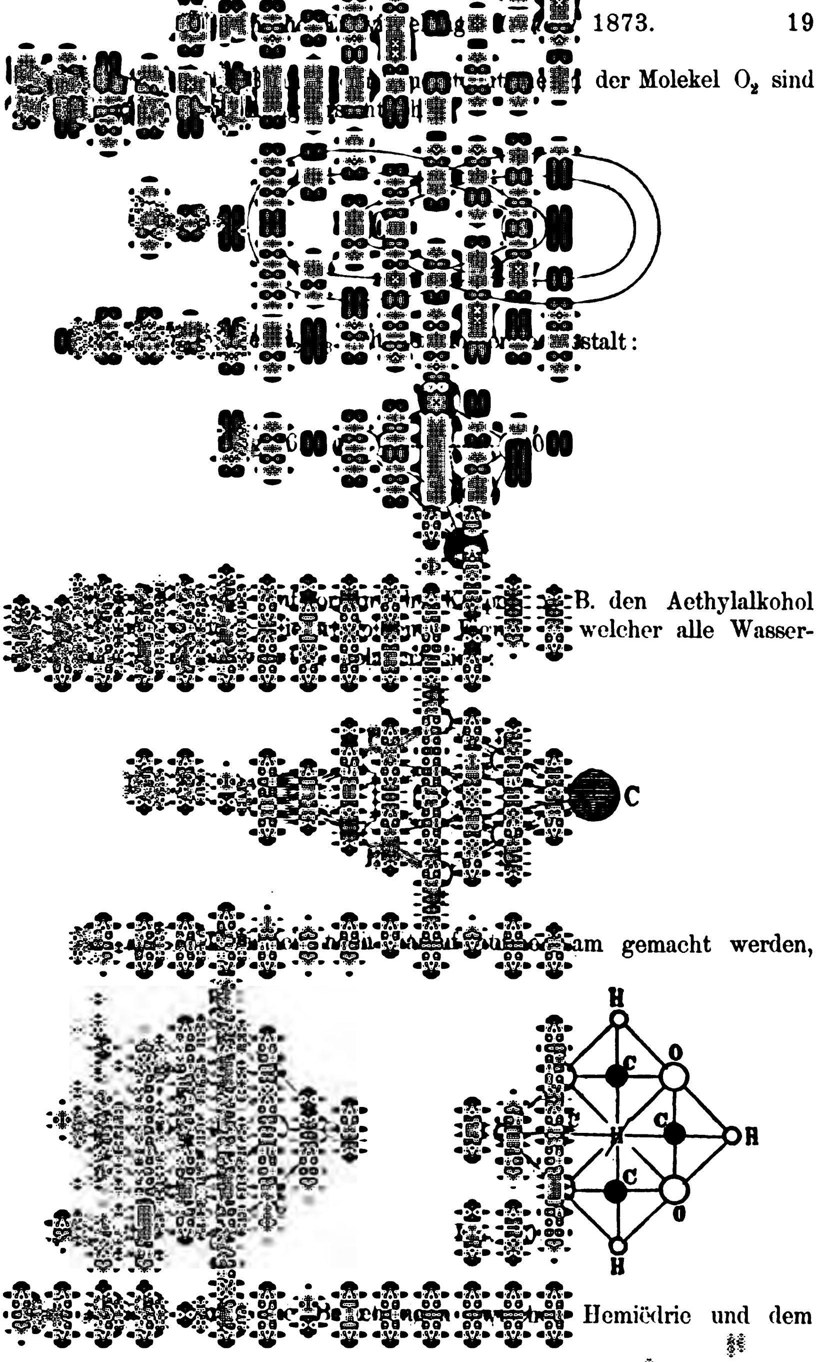
Dass auch Nichtchemiker durch das Problem, die chemischen Verbindungen räumlich darzustellen, gereizt wurden, sich auf phantasievolle Spekulationen einzulassen, soll an einem für die damaligen Verhältnisse recht charakteristischen Fall gezeigt werden.

Im Jahre 1873 veröffentlichte *M. A. Gaudin* ein Buch:[3]) «L'architecture du monde des atomes devoilant la structure des composés chimiques et leur crystallogénie.» In demselben ist der Versuch gemacht, den Bau der chemischen Molekeln nach bestimmten Symmetriegesetzen zu konstruieren, welche sich denjenigen der Krystallographie anschliessen. Mit der modernen Chemie haben *Gaudin's* Vorstellungen nur wenig Berührungspunkte, so dass ich mich darauf beschränke, die Art seiner Darstellung durch einige Beispiele zu illustrieren. Die zweiatomigen Molekeln der gasförmigen Körper werden verglichen mit den

---

[1]) Ann. der Chemie, 166, 3; 167, 373.
[2]) Berl. Ber. XXIII, 568.
[3]) Paris, *Gauthier-Villers,* 231 Seiten.

der Molekel O_2 sind



stalt:

B. den Aethylalkohol
welcher alle Wasser-

am gemacht werden,

Hemiëdrie und dem

Rotationsvermögen bespricht.[1]) Zwei isomere Konfigurationen für die Weinsäuren stellt er dar, indem er die vier Kohlenstoffatome einmal in die Kanten und die Sauerstoffatome in die Mitten disponiert, das andere Mal das umgekehrte Verhältnis zu Grunde legt. (Fig. 9 und 10, Seite 19, in welchen der Deutlichkeit wegen die nicht in derselben Ebene gedachten Atome weggelassen sind.)

Ehe wir zu den ausführlicher zu behandelnden Schriften von *Le Bel* und *van't Hoff* übergehen, wollen wir noch einer Abhandlung von *F. W. Clarke* gedenken: «Chemistry of three Dimensions»,[2]) welche im August 1875 erschienen ist und eine Andeutung über die Maximalgrenze der Valenz enthält.

Clarke stellt unter anderen folgende Ueberlegung an: Die einwertigen Atome müssen immer an der Peripherie der räumlichen Gebilde liegen, daher ihre Reaktionsfähigkeit. Die Atome, welche die meisten Valenzen besitzen, werden möglichst nahe dem Centrum des Ganzen liegen. Ferner beschäftigt sich *Clarke* mit der Frage nach der Anzahl der Valenzen und ihrem Wechsel und weist darauf hin, dass nur 12 gleich grosse Kugeln in Berührung mit einer centralgelegenen von gleichem Durchmesser kommen können, woraus sich vielleicht schliessen liesse, dass nie mehr als 12 einwertige Atome mit einem und demselben anderen Atom sich verbinden können. Endlich schliesst er aus den Krystallgebilden, dass alle Molekeln drei Dimensionen besitzen müssten.

Im September des Jahres 1874 erschien eine Broschüre von *J. van't Hoff:*[3]) «Voorstell tot uitbreiding der structuur-formules in de ruimte», während im November desselben Jahres *J. A. Le Bel* in den «Bulletins de la Société chimique XXII. p. 337» eine Abhandlung veröffentlichte:

«Sur les relations, qui existent entre les formules atomiques et le pouvoir rotatoire de leurs dissolutions».

Soweit das Rotationsvermögen in Betracht kommt, ist der Inhalt der betreffenden Erörterungen in dem speciellen Teil dieses Buches wiedergegeben. Die allgemeinen Grundsätze der von den beiden Forschern fast gleichzeitig und unabhängig von einander gegebenen

---

[1]) l. c. p. 174.

[2]) Proceeding of the American Association for the advancement of science. Detroit Meeting 1875 p. 99.

[3]) Auch enthalten in den «Archives néerlandaises» IX, 1874.

Ueberlegungen sind nicht identisch, obwohl häufig in der Folgezeit eine Identifizierung der Hypothesen von *Le Bel* und *van't Hoff* von Seite der meisten Chemiker vorgenommen wurde.

van't Hoff hat im Jahre 1875 seine Ansichten unter dem Titel «la chimie dans l'Espace» [1]) erscheinen lassen und dieselben auch im selben Jahre in den «Bulletins de la société chimique de Paris (N. S.) 23, 295» veröffentlicht.

Das Wesentlichste dieser Mitteilungen ist Folgendes: [2])

«Man erkennt mehr und mehr, dass die gegenwärtig angenommenen Konstitutionsformeln in der Chemie des Kohlenstoffs nicht ausreichen, um gewisse Fälle von Isomerie zu erklären. Dies rührt vielleicht daher, dass man der räumlichen Stellung der Atome, welche die Molekel bilden, nicht genügend Rechnung trägt. Nimmt man an, dass die Atome einer Molekel alle in einer Ebene liegen, und dass die vier Affinitäten eines jeden Kohlenstoffelementes nach vier rechtwinkelig aufeinander stehenden Richtungen gelegen sind, so lassen sich für das Methan, wenn der Reihe nach 1 bis 4 Atome H durch einwertige Radikale ersetzt werden, folgende Isomerien denken: eine für CH_3R^1 und $CH(R^1)_3$; zwei für $CH_2(R^1)_2$, $CH_2R^1R^2$; und $CH(R^1)_2R^2$; drei für $CHR^1R^2R^3$ und $CR^1R^2R^3R^4$: Zahlen, welche offenbar grösser sind, als die der bis jetzt bekannten Verbindungen dieser Art. Die Theorie kommt aber in Uebereinstimmung mit den Thatsachen, wenn man sich die vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes nach den vier Ecken eines Tetraëders gerichtet denkt, von welchem das Kohlenstoffatom selbst den Mittelpunkt einnimmt. Die Zahl der Isomerieen reduziert sich dann auf eine für CH_3R^1; $CH_2(R^1)_2$; $CH_2R^1R^2$; $CH(R^1)_3$ und $CH(R^1)_2R^2$; aber auf zwei für $CHR^1R^2R^3$, oder allgemeiner für $CR^1R^2R^3R^4$. Mit anderen Worten: wenn die Affinitäten eines Kohlenstoffatomes durch vier verschiedene Gruppen gesättigt sind, so kann man zwei verschiedene Tetraëder konstruieren, von denen das eine das Spiegelbild des anderen ist und die mit einander nicht zur Deckung gebracht werden können, d. h., man hat zwei Isomere im Raume. Nach dieser Hypothese unterscheiden sich also die Verbindungen $CR^1R^2R^3R^4$ von $C(R^1)_2R^2R^3$, $C(R^1)_3R^2$ oder $C(R^1)_4$, während nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise zwischen der Molekel $CR^1R^2R^3R^4$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ eine ebenso grosse Differenz besteht, wie zwischen $C(R^3)_2R^2R^1$ und $C(R^1)_3R^2$, oder zwischen $C(R^1)_3R^2$ und $C(R^1)_4$.» Verfasser nennt ein solches Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen Gruppen (einwertigen) verbunden ist, ein

---

[1]) Rotterdam 1875 bei P. M. Bazendijk.

[2]) Ref. Chemisches Centralblatt, 1875, p. 417.

asymmetrisches Atom und prüft seine Theorie an bestimmten Beispielen.

Berthelot[1]) bemerkte hierzu, dass er zwar im Allgemeinen nicht in Abrede stellen wolle, dass Formeln dieser Art den gewöhnlichen, in einer Ebene konstruierten Formeln vorzuziehen sind, dass er aber doch jede Darstellung chemischer Verbindungen durch Formeln für ungenügend erklären müsse, so lange darin nicht ein Ausdruck für die Rotations- und Vibrationsbewegungen der einzelnen Atome und Atomgruppen in der Molekel gegeben sei.

Die *van't Hoff*'sche Hypothese wurde durch die Bearbeitung von *F. Herrmann*[2]) zwei Jahre später allgemeiner bekannt. Ehe wir auf die deutsche Bearbeitung, welche in manchen Punkten eine Erweiterung brachte, eingehen, müssen wir vorher noch die Stellung *Le Bel*'s charakterisieren.

Le Bel[3]) selbst fand es nötig, später noch einmal seine ursprünglichen Ansichten näher zu beleuchten, so dass man am besten diesen gerecht wird, wenn man seine neueren Ausführungen berücksichtigt. Er sagt (l. c. p. 3) u. A. Folgendes:

«Es war mir geglückt, durch Combination des von *Pasteur* aufgestellten Prinzips mit den Entdeckungen der modernen Chemie ein einfaches Mittel zu finden, um das Rotationsvermögen auf Grund der aufgelösten Formeln vorauszusehen.

Indem sich *van't Hoff* auf die Theorie der Valenzen stützt, welche keinen schematischen Wert hat, setzt er voraus, dass jede Valenz des Kohlenstoffs einem Anziehungspol entspricht, der eine Orientierung im Raume besitzt. Im Methan beispielsweise würden diese vier Pole die vier Atome Wasserstoff an den Ecken eines regulären Tetraëders festhalten, dessen Mittelpunkt der Kohlenstoff selbst einnimmt. Man sieht aber, dass diese Kräfte senkrecht wirken zu der Richtung, welche vom Kohlenstoff nach dem Wasserstoff geht, und dass sie keine Funktionen der Entfernungen sind, wie die anderen bekannten Naturkräfte. Nach dem Geständnis von *V. Meyer*, welcher diese Theorie acceptiert, bewirkt die Existenz dieser tangentiellen Kräfte, dass das Atom in Bezug auf die Molekel vernachlässigbare Ausdehnungen besitzt, was im Gegensatz zu sein scheint mit der Theorie der Gase und mehreren physikalischen Erscheinungen. Diese Hypothese der Pole oder Valenzen im Raume ist aber wenigstens Zweifeln unterworfen, welche in sehr beträchtlicher Weise die auf die Hypothese gestützten

---

[1]) Bull. soc. chim. Par. (N. S). 23, 338. Vgl. Chem. Centralblatt 1875, p. 417.

[2]) Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig, Vieweg 1877.

[3]) *Le Bel's* sämmtliche wissenschaftliche Arbeiten sind kürzlich zusammengefasst erschienen: Paris, Gauthier-Villers et fils. 1891.

Erklärungen berühren. Ich habe im Gegenteil die geometrische Frage, d. h. die Betrachtungen in Bezug auf die Form der Molekel, von der dynamischen, d. h. die Betrachtungen der Kräfte, welche zusammenwirken, um diese Form zu erzeugen, getrennt.

Schon im Jahre 1874 konnte ich zeigen, dass man theoretisch die Gesetze des Rotationsvermögens voraussehen kann, ohne sich auf die Hypothese von den Polen zu stützen.

Da es nun den Anschein hatte, als ob die ausgezeichneten Erfolge der Experimente über die Gesetze des Rotationsvermögens ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme von Valenzen im Raume und der Theorie der Pole geliefert hätten, so erscheint es notwendig, die Ueberlegung von dieser unnötigen Voraussetzung zu befreien und die Forderungen auf das strikte Minimum zurückzuführen.

Die erste Hauptforderung, auf welche ich mich berufe, ist die experimentelle Thatsache, dass in einer mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindung, jedes von ihnen (mit den an ihm hängenden Atomgruppen) sich um den Punkt drehen kann, an welchem dasselbe mit dem benachbarten Kohlenstoff zusammenhängt. Das Aethan CH_3-CH_3 bildet durch zweifache Substitution zwei Isomere. Würde die Bindung eine feste, nicht bewegliche sein, so müsste es mindestens drei bisubstituierte Isomere geben, wie man sie beim Benzol kennt (ortho, meta, para). Dieser wesentliche Punkt ist heute nicht mehr strittig. Der Teil der Molekel, welcher das freie Rotationsvermögen besitzt, kann als ein einziger materieller Punkt betrachtet werden. Die Asymmetrie der Molekeln kann nur erzeugt werden durch die asymmetrische Verteilung von vier Atomen oder Radikalen an einem einzigen Kohlenstoffatom und diese Asymmetrie wird notwendigerweise auftreten, wenn diese vier Radikale verschieden sind (C ⋮ X. Y. Z. W.), gleichgültig, welches die geometrische Form der Molekel ist, vorausgesetzt, dass letztere überhaupt eine beständige sei.» —

Ueber die Körper mit doppelter Bindung (zwei freien Valenzen) äussert sich *Le Bel* in seiner ersten Abhandlung folgendermassen:

Nimmt man an, dass im Aethylen die gegenseitige Lage der beiden Kohlenstoffatome eine feste ist, so tritt folgender Fall ein: Sind die vier Wasserstoffatome in einer Ebene, was einen möglichen Gleichgewichtsfall darstellt, so wird es kein aktives trisubstituiertes Derivat geben. Da wir bis jetzt keinen Fall von trisubstituierten Aethylenen mit drei verschiedenen Radikalen kennen, so können wir zur Zeit diese Frage nicht entscheiden.

Die Formel $CH_2{=}CH_2$ lässt schon bei zwei Substituenten chemisch verschiedene Körper voraussehen. Um die isomeren Derivate des Aethylens zu erklären, muss man annehmen, dass die Wasserstoffatome an den Ecken einer hemiëdrischen quadratischen Pyramide sitzen, welche mit ihrem Bilde $\frac{P}{2}$ zur Deckung gebracht werden kann und

man wird dann zwei Isomere erhalten, das eine symmetrisch, das andere unsymmetrisch. Diese Isomeren würden beide symmetrisch sein, wenn die Substitutions-Radikale die gleichen wären, wie es bei der Fumar- und Maleïnsäure der Fall ist. Daraus geht hervor, dass, um zu zeigen, ob die vier Wasserstoffatome in einer Ebene sind oder nicht, das Studium der Verbindungen:

$$CH_2 = C{<}^{CH_3}_{C_2H_5} \quad \text{und} \quad CH_3 - CH = CH - C_2H_8$$

genügen würde.

In Bezug auf die aromatische Reihe sagt *Le Bel,* dass alle Chemiker darin übereinstimmen, zuzugeben, dass die Wasserstoffatome des Benzols feste Plätze einnehmen und dass man demnach nicht wie bei den Fettkörpern einen Teil der Benzolmolekel als einen materiellen Punkt betrachten kann. Die geometrischen Hypothesen, welche Rechenschaft geben von den Isomeriefällen der aromatischen Reihe bestehen darin, dass sie entweder die sechs Wasserstoffatome auf die sechs gleichen Ecken eines Rhomboëders verlegen oder auf die einer geraden Pyramide mit gleichartigem Dreieck als Basis. Eine sehr einfache geometrische Ueberlegung zeigt, dass man sowohl im einen als im anderen Falle durch zwei verschiedene Substituenten ein unsymmetrisches und zwei andere symmetrische Isomere erhält.

Ohne eine besondere Gruppierung für die Benzolwasserstoffatome anzunehmen, kann man auf drei Wasserstoffatome irgend welcher Art, vorausgesetzt, dass sie nicht in einer der Symmetrieebenen der Gesammtmolekel liegen, den Satz anwenden, dass wir aktiven Körpern begegnen, wenn drei Atome Wasserstoff durch drei verschiedene Radikale ersetzt sind (Camphergruppe). Nachdem sodann noch die Verhältnisse in der Terpengruppe besprochen werden und auf das Interesse hingewiesen wird, welches die Bi- und Trisubstitutionsprodukte des Benzols in Bezug auf ihre eventuelle Zerlegung in optisch aktive Körper darbieten, zeigt *Le Bel,* dass in der That die durch Synthese erhaltenen Produkte aus den rechts- und linksdrehenden Modifikationen in gleichem Verhältnis bestehen müssen und stellt folgendes Theorem auf:

Wenn sich bei einer Reaktion, bei welcher man nur symmetrisch gebaute Verbindungen aufeinander hat einwirken lassen, ein unsymmetrischer Körper bildet, so entstehen die beiden isomeren (von entgegengesetzter Symmetrie) zu gleichen Teilen.

Dies braucht jedoch nicht notwendigerweise der Fall zu sein, wenn die symmetrischen Verbindungen aus aktiven Körpern entstehen. Bei der Entstehung derselben können irgendwelche die vorzugsweise Bildung der einen unsymmetrischen Modifikation begünstigende Verhältnisse mitspielen.

Letzteres sind Ausnahmefälle und so ist den Chemikern, wenn sie nicht die Trennung der optisch Isomeren versucht haben, im allgemeinen entgangen, ob die durch die Synthese erhaltenen Körper sich nicht, als Gemische, in ihrer Wirkung auf das polarisierte Licht gegenseitig aufgehoben haben.

Schliesslich wird auf den Umstand hingewiesen, dass man bei den Synthesen stets die Traubensäure und nie die aktive Weinsäure erhalten hat.

Wir kommen nun zu einer genaueren Besprechung der *van't Hoff*'schen Hypothese, welche späterhin die Grundlage für die weiteren Entwicklungen von *Baeyer* und *Wislicenus* ergeben hat.

Der *Herrmann*'schen Bearbeitung der *van't Hoff*'schen Broschüre geht ein Vorwort von *Wislicenus* voraus, aus welchem hier folgendes mitgeteilt werden soll:

«. . . . Dass die eine Molekel zusammensetzenden Elementaratome, sofern solche überhaupt anzunehmen sind, in irgend welcher Weise räumlich geordnet sein müssen, dass die gleichen Elementaratome bei gleicher Reihenfolge ihrer gegenseitigen Bindung in komplizierten Molekeln räumlich noch immer verschiedenartig gruppiert sein können, und dass damit möglicherweise Veranlassung zu geringen Abweichungen in den Eigenschaften strukturidentischer Molekeln gegeben sein kann, lag schon lange dem spekulativen Denken nahe. Die in neuerer Zeit fortgeschrittenen Unternehmungen isomerer organischer Verbindungen führten zu unumstösslichen Thatsachen, für deren Verständnis die Strukturtheorie durchaus nicht mehr ausreichte. Die Fundamentalidee von *van't Hoff*'s Theorie liegt in dem Nachweise, dass die Verbindungen eines Kohlenstoffatoms mit vier verschiedenen, einfachen oder zusammengesetzten, Radikalen je zwei Fälle räumlicher Isomerie bieten müssen . . . .»

Der Bearbeiter und Uebersetzer, *F. Herrmann,* bemerkt in dem Vorwort, dass die Abweichungen in der Schrift gegenüber dem Original einmal sich auf das Weglassen der Spekulationen über die Körper mit geschlossenen Ketten und über die Zweiwertigkeit des Kohlenstoffs beziehen, während die von ihm herrührenden Zusätze in einer ausführlicheren und etwas präziseren Darstellung der formellen Entwickelung der Hypothese, sowie in einer ausführlicheren Herleitung der Analogie, welche zwischen den zirkularpolarisierenden Krystallen und den mit optischer Aktivität ausgestatteten Kohlenstoffverbindungen existiert, bestehen.

«Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome in

der Molekel einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus. Aus diesem Grunde herrscht noch Zweifel über alle Fragen der chemischen Statik und Dynamik. Der gewöhnliche Entwickelungsgang einer Hypothese, welche sich mit der Lösung derartiger Probleme beschäftigt, gebietet zuvörderst in der erstgenannten Richtung zu arbeiten.

Man könnte nun einwerfen, dass eine jede Bewegung die Form eines Systemes materieller Punkte, dessen statische Verhältnisse man eben festgestellt hat, ändern muss. Die intramolekularen Bewegungen aber müssen periodische sein, wenn anders die veränderlichen, physikalischen Eigenschaften einer Molekel eine Funktion der Atombewegung sind. Denn man könnte die Stetigkeit dieser Eigenschaften unter gleichen äusseren Verhältnissen nicht zugestehen, ohne die Annahme der Periodizität der Ursache.

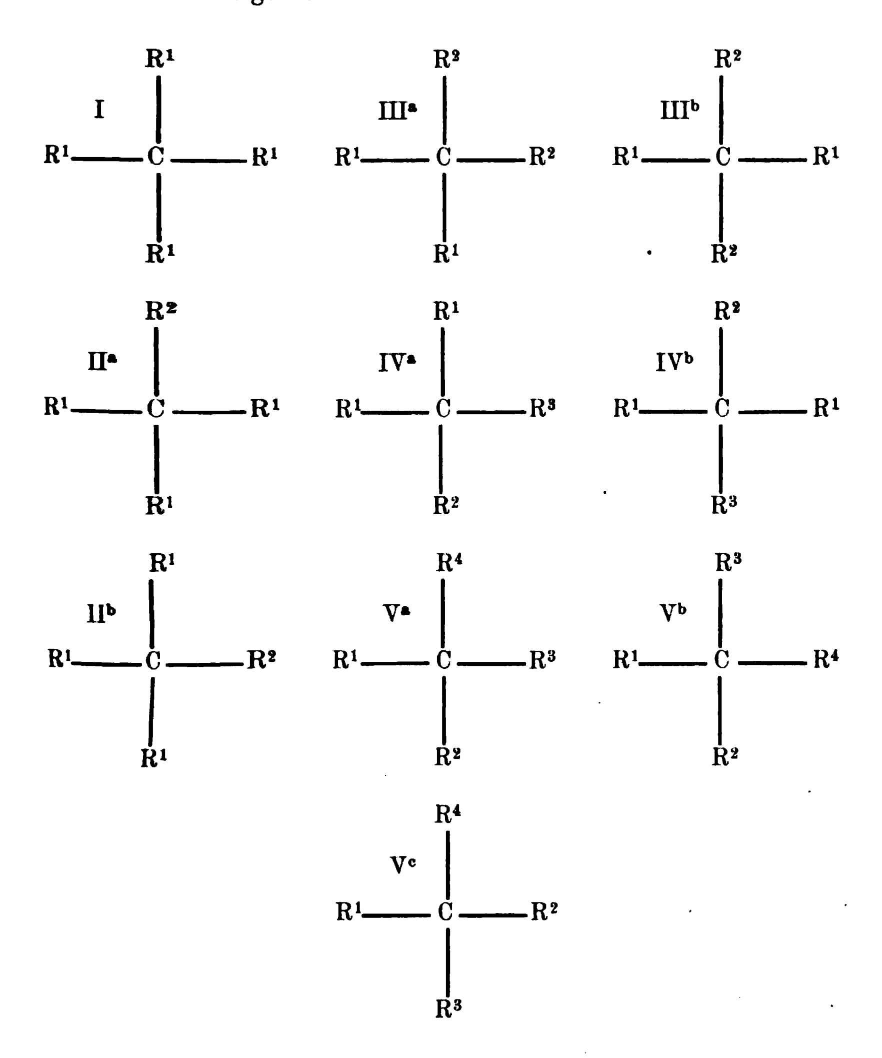
In jedem Falle wird es also möglich sein, die relative Stellung der Atome in der Molekel in einer Phase ihrer Bewegung sich vorzustellen.

Das Resultat einer solchen Betrachtungsweise ist begreiflich ein unvollständiges. Wenn wir als Möglichkeiten der Isomerie bei einer chemischen Formel die möglichen Fälle verschiedener relativer Stellung der Atome in der Molekel bezeichnen, so könnte ein sehr kleiner Unterschied in dieser Stellung, welcher z. B. einer Aenderung der Vibrationsgeschwindigkeit beim Durchgang durch dieselbe Phase zuzuschreiben wäre, Veranlassung zu einem Fall von Isomerie geben, der durch eine statische Formel nicht darstellbar ist. Indessen lässt die vorliegende Hypothese diejenigen Fälle von Isomerie, welche als ein Resultat der intramolekularen Bewegung betrachtet werden können, ausser Acht; sie deutet also ein Minimum, nicht ein Maximum der Anzahl von möglichen Isomeriefällen an.

Eine einfache Ueberlegung lässt die Unzulänglichkeit unserer modernen sogenannten Strukturformeln einsehen. Diese stellen die Molekel, welche doch drei Dimensionen besitzt, in der Ebene dar. Der Widerspruch mit den Thatsachen, in welchen man gerät, wenn man die Atome als in einer Ebene gelegen betrachtet, liegt auf der Hand. Es erscheint deshalb eine Reform der herrschenden Ansichten, zunächst für das am gründlichsten durchforschte Gebiet der Chemie, für die Kohlenstoffverbindungen, wünschenswert.»

Mit R^1, R^2 u. s. w. werden einwertige Radikale oder Gruppen bezeichnet. Denkt man sich die vier an den Kohlenstoff angelagerten R in derselben Ebene wie der Kohlenstoff befindlich, aber so geordnet, dass man die vier Affinitäten eines jeden Kohlenstoffatoms in zwei zu einander senkrechten Richtungen in jener Ebene darstellt, so ergeben sich folgende Isomeriemöglichkeiten, welche schon oben bei

van 't Hoff (pag. 21) erwähnt sind. Die graphische Darstellung derselben ist aus folgenden Bildern ersichtlich:



In dem Schema IIᵇ, welches in Bezug auf Isomerie identisch ist mit IIª, würde ebenso wie in diesem das dem R^2 gegenüberliegende R^1 einen andern Charakter besitzen als die beiden dem R^2 benachbarten, d. h. im Methylchlorid müsste ein Wasserstoffatom anders reagieren als die beiden andern.

Nachdem zunächst gezeigt wird, dass nie so viele Isomere beobachtet worden sind, als die Annahme der vier Affinitäten eines Kohlenstoffatomes in zwei in einer Ebene gelegenen zu einander senkrechten Richtungen, in deren Durchschnittspunkt sich das Kohlenstoffatom befindet, verlangt, werden die enantiomorphen[1]) Gestalten unter Zugrundelegung der tetraëdrischen Anordnung erläutert. Es folgt die Erklärung des asymmetrischen Kohlenstoffatomes (s. o. p. 22).

Das Symbol C—C sol durch zwei Tetraëder dargestellt werden, welche sich in einem gemeinschaftlichen Eckpunkte berühren. Ist das System mit 6 einwertigen Gruppen abgesättigt:

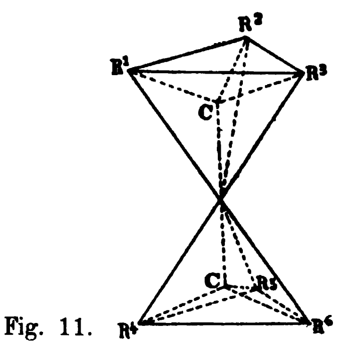


Fig. 11.

und wird dasselbe als stabil angenommen, so ergiebt es sich, dass zwölf in Bezug auf ihre gegenseitige Lage verschiedene Anordnungen der sättigenden Gruppen möglich sein werden:

1) $R_1R_2R_3$ $R_4R_5R_6$	2) $R_1R_2R_3$ $R_4R_6R_5$	3) $R_1R_3R_2$ $R_4R_5R_6$	4) $R_1R_3R_2$ $R_4R_6R_5$
5) $R_1R_2R_3$ $R_5R_6R_4$	6) $R_1R_2R_3$ $R_6R_5R_4$	7) $R_1R_3R_2$ $R_5R_6R_4$	8) $R_1R_3R_2$ $R_6R_5R_4$
9) $R_1R_2R_3$ $R_6R_4R_5$	10) $R_1R_2R_3$ $R_5R_4R_6$	11) $R_1R_3R_2$ $R_6R_4R_5$	12) $R_1R_3R_2$ $R_5R_4R_6$

Das System darf aber nicht als stabil angenommen werden. Da man periodische Bewegungen der Molekel zugeben muss, so wird eine der einfachsten periodischen Bewegungen die Rotation des ganzen Systems um eine den beiden Tetraëdern gemeinschaftliche Axe sein. Hiernach

---

[1]) Diese Bezeichnung rührt von *Naumann* her.

reduzieren sich die Isomeriefälle bei zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen auf vier. Diese werden folgendermassen dargestellt:

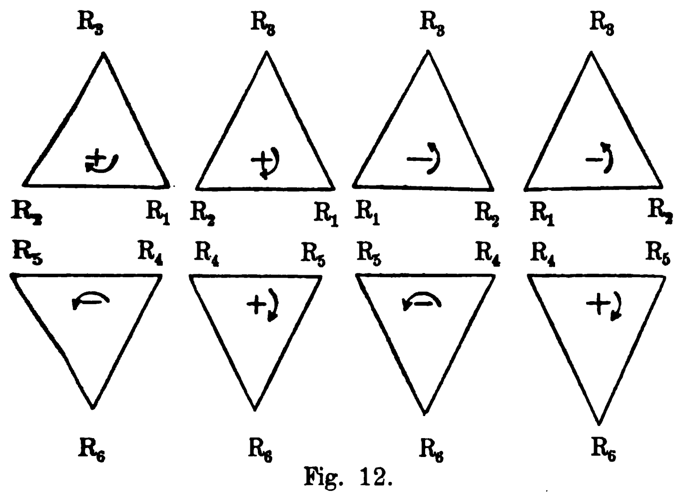


Fig. 12.

Sie unterscheiden sich von einander nur durch die Reihenfolge der an den Eckpunkten befindlichen Gruppen R^1, R^2 u. s. w., und zwar folgen sich die Indices in natürlicher Reihe, das eine Mal nach rechts, das andere Mal nach links herum, welche beiden Fälle durch Pfeile in den Figuren angedeutet und durch die Zeichen + und — unterschieden sind.

Für den Fall, dass in einer Reihe zwei Gruppen gleich sind, dass also nur ein Kohlenstoffatom asymmetrisch ist, sind nur zwei Isomere

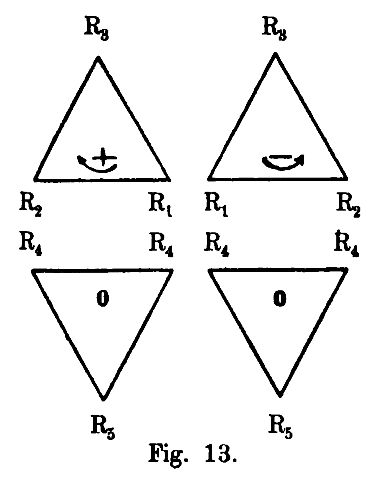


Fig. 13.

möglich, welche durch die allgemeine Formel $C(R^1R^2R^3)\ C(R^4R^4R^5)$ ausgedrückt werden.

Für die allgemeine Formel

$$C(R^1R^2R^3) \cdot C(R^4R^5) \cdot C(R^6R^7R^8)$$

erhält man 8 Isomere; für Kombinationen mit 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen giebt es 16, bei 5 endlich 32 Isomere.

Bei einfacher Kohlenstoffverbindung von n unter einander verbundenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen lässt sich im Allgemeinen die Zahl der Isomeren nach der Gleichung: $N_1 = 2^n$ berechnen.

Besteht unter den sättigenden Gruppen Gleichheit in der Weise, dass die Formel eine symmetrische ist, es erleidet dieses allgemeine Resultat einige Abänderung:

$$C(R^1R^2R^3) \cdot C(R^1R^2R^3)$$

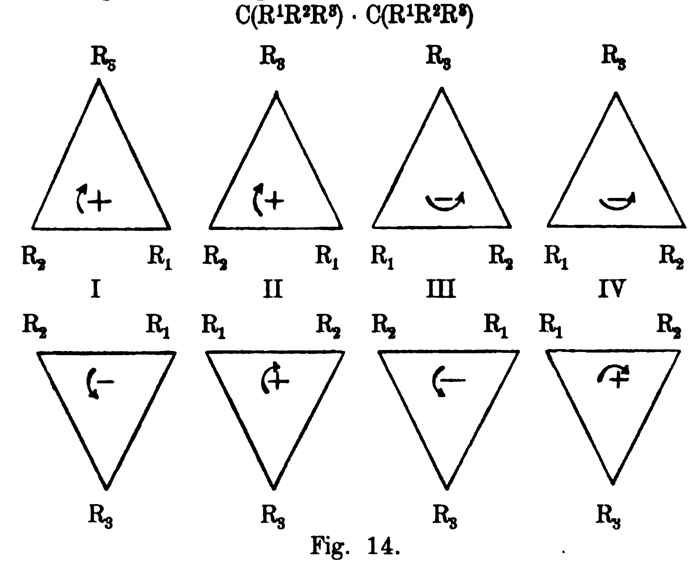


Fig. 14.

I und IV sind Bilder derselben Gruppierung, denn nach der Umkehr im Raume von unten nach oben liefert I die Anordnung IV. Hier ist also die Zahl der Isomeren auf d r e i beschränkt.

Ebenso liefert

$$C(R^1R^2R^3) \cdot C(R^4R^4) \cdot C(R^1R^2R^3) \text{ und}$$
$$C(R^1R^2R^3) \cdot C(R^4R^5) \cdot C(R^1R^2R^3)$$

nur d r e i Isomere.[1])

[1]) *E. Fischer* teilt gelegentlich seiner Untersuchungen über die Trioxyglutarsäuren (Berl. Ber. XXIV, 1839) mit, dass *van't Hoff* diese Zahl als auf einem Versehen beruhend erkannt, und dass seine Theorie 4 Isomere und zwar 2 aktive und 2 inaktive Formen verlangt.

Für

$$C(R^1R^2R^3) \cdot C(R^4R^5) \cdot C(R^4R^5) \cdot C(R^1R^2R^3)$$

bleiben zehn Isomere übrig.

Aus der weiter gegebenen Ableitung geht die Zahl der Isomeren einer Kombination von symmetrischer Formel mit n asymmetrischen Kohlenstoffatomen aus folgendem Ausdruck hervor.

$$N_2 = 2^{\frac{n}{2}} + \frac{2n - 2^{\frac{n}{2}}}{2}$$

Da die Zahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome in einer symmetrischen Formel stets eine gerade sein muss, so kann man n durch 2 p ersetzen. Dann hat man

$$N_2 = 2^{p-1} (2^p + 1)$$

Für die Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung werden als Bild der einfachsten Kombination dieser Art:

$$(R^1R^2)C = C(R^3R^4)$$

zwei Tetraëder gegeben, welche eine gemeinschaftliche Kante besitzen unter Voraussetzung der Gleichwertigkeit der Kohlenstoffbindungen. Die Richtung der vier freien Affinitäten geht nach den übrigen Ecken des Systems und diese Affinitäten sind gesättigt durch vier einwertige Gruppen R^1, R^2, R^3 und R^4.

Eine Rotation des gesammten Systems um eine den beiden Tetraëdern gemeinschaftliche Axe darf in diesem Falle noch als möglich hingestellt werden, dagegen kann diese Rotation im entgegengesetzten Sinne in Bezug auf die einzelnen Tetraëder nicht erfolgen, ohne dass eine Trennung der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome und damit eine Veränderung in den statischen Verhältnissen des Systems stattfände.

Aus dieser Voraussetzung ergeben sich zwei Isomeriemöglichkeiten:

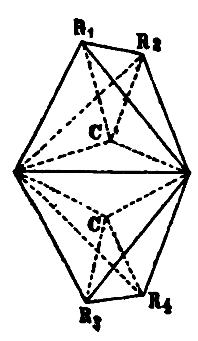


Fig. 15.

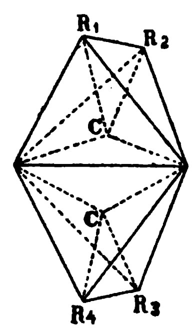


Fig. 16.

Bedingung für das Vorhandensein von Isomerieen ist nun, dass die an je ein Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen untereinander verschieden seien, unbeschadet dessen, dass Gleichheit zwischen den an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebundenen Gruppen besteht; die Bilder der beiden Isomeren sind nicht enantiomorph. Nicht enantiomorph sind ferner die beiden Isomeren:

$$(R^1R^2)C = C_{2n} = C(R^3R^4)$$

Das Bild einer dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche die modernen Formeln durch das Symbol

$$C\equiv C$$

ausdrücken, ist unter der Annahme der Gleichwertigkeit dieser Bindungen wiedergegeben durch zwei Tetraëder, welche drei gemeinschaftliche Ecken besitzen, also in einer Fläche zusammenfallen und auf diese Weise eine doppelt dreiseitige Pyramide darstellen. Die die frei gebliebenen Affinitäten des Systems sättigenden einwertigen Gruppen liegen an den Spitzen. Eine Verschiedenheit in ihrer Anordnung ist nicht möglich und die Möglichkeit einer Isomerie ausgeschlossen.

Eine Theorie über die Verhältnisse in der aromatischen Reihe wird nicht aufgestellt, da dieselbe nicht möglich sei, ohne eine kompliziertere neue Voraussetzung.

In der *van't Hoff*'schen Schrift, «la chimie dans l'espace» [1]) ist dagegen im 4. Kapitel die Isomerie der beiden Hexahydromellitsäuren als analog mit denen der Fumar- und Maleïnsäure auseinandergesetzt.

Die von *van't Hoff* daselbst gegebenen Konfigurationen stimmen in allen wesentlichen Punkten mit denen überein, welche später *A. von Baeyer* auf Grund von völlig selbständig entwickelten Ueberlegungen aufgestellt hat. [2])

Schliesslich wird für die folgenden fünf Fälle die geometrische Gestalt des Tetraëders ermittelt unter der Voraussetzung, dass die intramolekularen Bewegungen der Atome in Oscillationen um gewisse Gleichgewichtslagen bestehen, wodurch die relative Stabilität des Systems keine Aenderung erleidet und unter der Annahme, dass auf identische Gruppen die Aeusserungen der herrschenden Kräfte gleich sind.

1) $C(R^1)_4$.

«Die vier gleichen Gruppen befinden sich in gleichen Abständen vom Kohlenstoffatom. Ihre wechselseitigen Entfernungen von einander müssen gleich sein. Die Molekel besitzt sechs Symmetrieebenen, in deren Durchschnittspunkten das Kohlenstoffatom liegt. Das resultierende Tetraëder ist ein reguläres.

2) $C(R^1)_3R^2$.

---

[1]) vergl. *F. Herrmann*, Berl. Ber. XXI, 1955.

[2]) Ann. der Chem. 245, p. 131.

Die drei gleichen Gruppen liegen in gleichen Abständen vom Kohlenstoffatom. Ihre wechselseitigen Entfernungen sind gleich, ebenso die Abstände einer jeden von der vierten Gruppe. Die Molekel besitzt drei Symmetrieebenen, welche sich in einer Geraden schneiden, die das Kohlenstoffatom und die vierte ungleiche Gruppe enthält. Das Tetraëder hat drei gleiche Ecken, entsprechend den drei angelagerten gleichen Gruppen.

3) $C(R^1)_2(R^2)_2$.

Je zwei gleiche Gruppen haben gleichen Abstand vom Kohlenstoffatom. Jede Gruppe des einen Paares hat von jeder Gruppe des andern Paares gleichen Abstand. Die Verbindungslinie je zweier gleicher Gruppen wird durch eine Symmetrieebene der Molekel normal halbiert. Die beiden Symmetrieebenen schneiden sich in einer Geraden, welche das Kohlenstoffatom enthält. Das Tetraëder hat zwei Paare von gleichen Ecken, entsprechend den beiden Paaren der angelagerten Gruppen.

4) $C(R^1)_2R^2R^3$.

Die beiden gleichen Gruppen liegen in gleichem Abstand vom Kohlenstoffatom. Die Entfernungen zwischen ihnen und je einer der beiden ungleichen Gruppen sind gleich. Die Molekel besitzt eine einzige Symmetrieebene, welche die Verbindungslinie der beiden gleichen Gruppen normal halbiert und in welcher das Kohlenstoffatom sich befindet. Das Tetraëder hat zwei gleiche Ecken, entsprechend den beiden gleichen angelagerten Gruppen.

5) $CR^1R^2R^3R^4$.

In diesem Falle herrscht unter den Massen der angelagerten Gruppen keine Gleichheit und in Folge dessen werden sowohl die Abstände der einzelnen Gruppen vom Kohlenstoffatom wie von einander verschieden sein. Das resultierende Tetraëder besitzt keine Symmetrieebene mehr. In solchem Falle ist aber stets die Konstruktion von zwei verschiedenen Tetraëdern möglich, welche, obwohl sie in allen ihren Elementen übereinstimmen, dennoch durch beliebige Stellung im Raume nicht zur Deckung gebracht werden können, sondern wie zwei Körper erscheinen, von denen der eine rechts, der andere links gebildet ist. Derartige Körper verhalten sich zu einander, wie ein Gegenstand zu seinem durch einen ebenen Spiegel reflektierten Bilde, und werden mit dem Namen «enantiomorph» bezeichnet. Durch die Möglichkeit der Konstruktion von zwei enantiomorphen Tetraëdern für die Kombination $CR^1R^2R^3R^4$ ist die Möglichkeit der Existenz von zwei Isomeren, deren Formel dieser Kombination entspricht, angezeigt.

Während in den vorher betrachteten Fällen das Kohlenstoffatom in Bezug auf die angelagerten Gruppen stets in den Symmetrieebenen des konstruierten Tetraëders liegt, kann dies in dem letzten Falle, wo

eine Symmetrieebene des Tetraëders überhaupt nicht besteht, nicht stattfinden. Wir bezeichnen deshalb ein solches Kohlenstoffatom als ein asymmetrisches, wobei in Erinnerung gebracht werden möge, dass diese Bezeichnung sich nicht auf die Gestalt des Kohlenstoffatoms, sondern auf dessen räumliche Lage in der Molekel bezieht.»

Oskar Emil Meyer beschäftigt sich in seinem Buch: «Die kinetische Theorie der Gase»[1]) auch mit der chemischen Struktur der Molekeln. Er sagt, dass wenn die Hypothese, nach welcher der Querschnitt der Molekel einer chemischen Verbindung gleich der Summe des Querschnittes der Atome sein soll, allgemein und genau richtig wäre, dieselbe nur eine Deutung zulassen würde. Wir würden uns nur vorstellen können, dass die Atome, welche zu einer Molekel verbunden sind, sich alle in einer Ebene befinden. Denkt man sich aber die Molekeln als ebene Atomsysteme, so hätte man sich in Bezug auf ihre innere Bewegung vorzustellen, dass sie diese um ihren gemeinschaftlichen Schwerpunkt in jener Ebene ausführen,[2]) etwa in der Art, dass sie ihn in ebenen Bahnen umkreisen, wie die Planeten sich um die Sonne bewegen. Noch specieller würde die Hypothese so zu deuten sein, dass die Atome einer Molekel auf einer geraden Linie neben einander geordnet seien. Dagegen würde der dritte Fall, dass das Volumen der Molekularsphäre die Summe der Räume der einzelnen Atome sei, die Vorstellung bedingen, dass die Atome in der Molekel nach allen Richtungen hin nahezu gleich und symmetrisch angeordnet seien, so dass sie den Raum einer Kugel möglichst erfüllen.

Nach den bei *O. E. Meyer* mitgeteilten Zahlen soll keine der drei Vorstellungen in allen Fällen der Wirklichkeit entsprechen, jede aber bei einzelnen Gasmolekeln wenigstens zuzutreffen scheinen. «Da das Volumen der Molekel CH_4 die Summe der Volumina der Atome bildet, so würden wir uns in derselben eine nahezu kugelförmige Anordnung der Atome etwa in der Art vorstellen dürfen, dass die 4 Atome Wasserstoff die Ecken eines Tetraëders bilden, in dessen Mitte das Kohlenstoffatom sich befindet, und dass das ganze System um das letztere rotiert. Die Molekel NH_3 dagegen genügt dem Gesetz, dass der Querschnitt gleich der Summe der Querschnitte der Bestand-

---

[1]) Breslau, Verlag von *Maruschke* und *Berendt* 1877 p. 213 ff.

[2]) vgl. den Versuch einer mathematischen Verwertung einer ähnlichen Vorstellung durch *G. Hinrichs*, Compt. rend. t. 76, p. 1357, 1592. Diese Verwertungen sind als die Ausgangspunkte für die oben (p. 15) erwähnte »Atommechanik« von *G. Hinrichs* anzusehen.

teile ist; darnach erscheint eine ebene Anordnung wahrscheinlich, und zwar in der Weise, dass die 3 Wasserstoffatome in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen mögen, dessen Schwerpunkt das Stickstoffatom bildet, und dass um dieses sich jene 3 wie Trabanten in derselben Ebene drehen. Für die Molekel H_2O ergab sich ein Längsdurchmesser, welcher der Summe der Durchmesser der 3 in ihr enthaltenen Molekeln gleich ist; wir werden sie uns geradlinig angeordnet denken müssen, so dass an zwei einander gegenüberliegenden Seiten des Sauerstoffatoms sich je ein Wasserstoffatom befindet. Die Molekel HCl genügt allen drei Gesetzen fast gleich gut; dies stimmt mit der einzig denkbaren Vorstellung überein, dass beide Atome dicht neben einander liegen, so dass sie eine sehr kurze Linie bilden, welche fast als Punkt anzusehen ist.

Darnach erscheint nur der Typus CH_4 durch eine räumliche Ausdehnung der Molekel charakterisiert.

Für die Molekeln CH_3Cl, C_2H_4, C_2H_6O, C_2H_5Cl genügt keine der drei Annahmen. Für diese erscheint es als das wahrscheinlichste, dass wir sie uns als abgeplattete Sphenoïde vorzustellen haben. Aus dem Zahlenmaterial geht nämlich hervor, dass bei allen diesen Gasen der theoretisch unter der Voraussetzung der Kugelgestalt berechnete Wert für den Rauminhalt der Molekularsphäre zu klein, dagegen der theoretisch unter der Annahme ebener Anordnung berechnete Wert für den Querschnitt zu gross ausgefallen ist. Ob die höheren Typen mit mehr als 5 Atomen als Ellipsoïde, Eiformen oder dergleichen aufzufassen seien, muss mangels des Experimentalmaterials noch als offene Frage bezeichnet werden.

Im Jahre 1877 hielt *Lossen* auf der Naturforscherversammlung zu München einen Vortrag über die Metamerie der substituierten Hydroxylamine. Im Anschluss an denselben wies *Wislicenus*[1]) darauf hin, dass diese und ähnliche Thatsachen immer mehr dazu drängten, die chemische Betrachtung bis auf die räumliche Lagerung der Atome in der Molekel auszudehnen. Er halte die *van't Hoff*'sche Theorie für eine mathematisch vollkommen berechtigte Erweiterung unserer chemischen Anschauungen und halte ihre Ausdehnung auf den fünfwertigen Stickstoff für notwendig.

[1]) Ref. Berl. Ber. X, 3224.

Im Jahre 1879 diskutierte *Zincke*[1]) die von ihm eingehend studierten Isomerieverhältnisse in der Gruppe des Hydrobenzoïns: «Ausser der Möglichkeit, die nach der Strukturtheorie unerklärbare Isomerie durch Molekularverhältnisse zu erklären, muss auch die Möglichkeit zugegeben werden, dass dieselbe durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome in der Molekel verursacht wird.»

Nach *van't Hoff* müssen drei Isomere der Verbindungen

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ C_6H_5 - \mathrm{C} - \mathrm{OH} \\ | \\ C_6H_5 - \mathrm{C} - \mathrm{OH} \\ | \\ \mathrm{H} \end{array}$$

existieren, ebenso drei verschiedene korrespondierende Chloride und Anhydride. Die Annahme der asymmetrischen Kohlenstoffatome genügt, wenn es sich nur um die Erklärung der Existenz der beiden Hydrobenzoïne handelt; sie reicht aber nicht aus, um das eigentümliche Verhalten derselben zu erklären. Ein Teil der letzteren kann unter Annahme der *van't Hoff*'schen Hypothese nur verstanden werden, wenn Verschiebungen der Atome oder Gruppen, welche mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbunden sind, angenommen werden, d. h. Atomwanderungen komplizierter Art innerhalb der Molekel. Die räumliche Auffassung unserer jetzigen chemischen Formeln genügt ausserdem keineswegs, um alle auf gewöhnlichem Weg nicht erklärbaren Isomeriefälle zu verstehen. *Zincke* meint, man würde die Annahme von Molekularisomerie nicht umgehen können.

Die *van't Hoff*'sche Hypothese erklärt es nicht, warum wir zwei verschiedene gut charakterisierte Modifikationen des Benzophenons:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$$

kennen, ebenso vom Tolylphenylketon.

Jedenfalls komme man mit der *van't Hoff*'schen Hypothese nicht weiter, da auch diese noch besondere Voraussetzungen fordere, wenn alles genügend erklärt werden solle.

Diese Modifikationen des Benzophenons waren zur Zeit, als die *van't Hoff*'sche erste Broschüre erschien, schon bekannt; die beiden Modifikationen des p-Tolylphenylketons sind allerdings erst 1876 bekannt geworden. Das mag wohl auch der Grund sein, warum bei der Besprechung der Fälle: $C(R^1)_2(R^2)_2$ und $C(R^1)_2R^2R^3$ dieselben

[1]) Ann. der Chem. 198, 201.

von *van't Hoff* nicht berücksichtigt worden sind. Diese merkwürdigen Fälle von Isomerie sind später nicht mehr in den Kreis der Diskussion gezogen worden, offenbar deswegen, weil man sich des Gedankens, dass hier allotrope Modifikationen im Sinne der Polymerie vorlägen, nicht erwehren konnte. Nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse ist es allerdings sehr wenig wahrscheinlich, dass die Polymerie zur Erklärung jener verschiedenen Modifikationen werde herangezogen werden können, und ich habe daher auch kein Bedenken getragen, den Grund der Isomerie dieser Verbindungen auf die räumlichen Lagerungsverhältnisse zurückzuführen. In diesem Sinne erschienen dann die beiden Benzophenone durch die folgenden Formeln charakterisiert [1]:

```
      C6 H5                      C6 H5
        |                          |
  ┌── C ──C6 H5        und         C──┐
  |     |                          | \ O
  O ────┘                        C6 H5
```

Die Abhandlung *Lossen*'s: über die Verteilung der Atome in der Molekel, welche 1880 in den Annalen der Chemie [2]) erschienen ist, enthält eine kritische Sichtung der über die räumlichen Verhältnisse verbreiteten Ansichten. Wir entnehmen derselben folgendes:

Die in einer aus mehreren Atomen bestehenden Molekel enthaltenen Atome üben gegenseitig eine Anziehung auf einander aus. Die Lage der Atome im Raume der Molekel oder die Lage der von den Atomen innerhalb der Molekel beschriebenen Bahnen ist bedingt durch die Anziehung, welche die Atome auf einander ausüben, sofern die Molekel immer unter den nämlichen äusseren Bedingungen stehend gedacht wird. Ueber die absolute Lage der Atome in der Molekel wissen wir wenig. Nach den Anschauungen von *O. E. Meyer* [3]) hängt die Form der Molekel der Hauptsache nach von der Anzahl der Atome in der Molekel ab.

Die geradlinig gestalteten Molekeln: H_2, Cl_2, O_2, N_2, HCl, NO, H_2O, H_2S, SO_2 enthalten 2 oder 3, diejenigen, deren Atome in einer Ebene liegen: CO_2, N_2O, C_2N_2, NH_3 3 oder 4, die körperlich gestalteten CH_4 (nahezu kugelförmig) CH_3Cl, C_2H_4, C_2H_5Cl, C_2H_6O (abgeplattete Sphäroïde) 5 oder mehr Atome. Ueber die relative Lage der

---

1) Jahrbuch der Chemie 1891, p. 129.

2) 204, 265.

3) Kinetische Theorie der Gase p. 214 (s. o. p. 34).

Atome in der Molekel uns eine Vorstellung zu machen, werden wir durch die Thatsachen genötigt. Von der relativen Lage eines bestimmten Atoms hängt die Einwirkung desselben auf die übrigen in derselben Molekel enthaltenen Atome ab, von der Einwirkung aller einzelnen Atome auf einander die Eigenschaften und das chemische Verhalten. Desshalb können unfraglich aus den Eigenschaften und dem Verhalten eines Körpers Schlüsse auf die gegenseitige Einwirkung der in seiner Molekel enthaltenen Atome und Schlüsse auf die relative Lage der Atome zu einander gezogen werden.

Die verschiedenartige Bindung der Atome innerhalb der Molekel ist bedingt durch die verschiedenartige Lagerung derselben im Raume. Desshalb kann auch aus der Art der Bindung auf die Lage im Raume geschlossen werden. Es muss ferner angenommen werden, dass die Atome, welche mit einem gegebenen Atom direkt verbunden sind, im Allgemeinen demselben auch räumlich näher stehen als andere Atome in der nämlichen Molekel, denn die entgegengesetzte Annahme, dass die ausserhalb der Bindungszone eines Atoms befindlichen Atome demselben räumlich näher gelegen seien als die innerhalb seiner Bindungszonen befindlichen, erscheint nach allem, was wir über die gegenseitige Einwirkung von Massen wissen, weniger wahrscheinlich.

Um ohne den Begriff der Affinitätseinheit eine Vorstellung über die Verteilung der Atome in der Molekel zu gewinnen, wurden folgende Sätze aufgestellt:

Der Wert eines Atoms ist eine Zahl, welche ausdrückt, wie viel Atome sich in der Bindungszone desselben befinden.

Für jedes mehrwertige Atom ergiebt die Erfahrung einen höchsten Wert oder Gegenwert. In der Bindungszone müssen nun bei mehrfacher Bindung mehrwertiger Atome mehrere Angriffspunkte des einen Atoms eine gleiche Zahl des anderen berühren können. Danach kann die Gestalt des mehrwertigen Atoms nicht kugelförmig sein, denn zwei Kugeln können einander nicht in mehreren Punkten berühren. Dann wird die Hypothese aufgestellt, durch welche man sich über alle diesbezüglichen Schwierigkeiten hinweghelfen könne: dass die Gestalt der Atome veränderlich sei.

Ferner kritisiert *Lossen* die *van't Hoff*'sche Schrift und hat an der *van't Hoff*'schen Theorie auszusetzen, dass dieselbe von Lagen der Affinitätseinheiten spricht, während man doch noch nicht genau sagen kann, was eine Verwandtschaftseinheit eigentlich ist.

Im Jahre 1881 besprach *A. Michael*[1]) die Kondensationsfähigkeit der Orthoreihe und deren Mangel bei den Para- und Metaverbindungen

[1]) Berl. Ber. XIV, 2110.

der aromatischen Reihe. Nach ihm entsprechen die jetzigen Konstitutionsformeln nicht der wirklichen Konstitution dieser Verbindungen. Der Grund liegt wahrscheinlich in der räumlichen Verteilung der Atome in der Molekel.

In den 1881 erschienenen «Ansichten über die organische Chemie»[1]) von *van't Hoff* finden wir in der Einleitung eine Erörterung über die «chemische Wirkung».

Die Wirkung, welche die Atome in grosser Entfernung gegenseitig ausüben, ist, wie sich aus der Anziehung der Himmelskörper ergibt, nur von deren Masse und Entfernung abhängig: Form und Bewegung bleiben dabei ausser Betracht. Ganz anders verhält es sich in den kleinen Entfernungen, die innerhalb einer Molekel vorhanden sind. Die Wirkung von Form und Bewegung tritt in den Vordergrund und die einfache Aeusserung der Gravitation entzieht sich dem Blick: es entstehen Affinität und Valenz, d. h. chemische Wirkung.

Anscheinend zwar den allgemeinen Gravitationsgesetzen ganz widersprechend, nötigt die Natur der chemischen Kräfte jedoch nicht zur Einführung eines speciellen Prinzips. Es erscheint vielmehr nicht unmöglich, sich ein Bild der Wirkung von Form und Bewegung auf die Anziehung in kleiner Entfernung zu machen, das in allgemeinen Zügen die Veränderungen darstellt, welche die Gravitation erfährt, wenn sie zur chemischen Wirkung wird.

1. Einfluss der Form. In erster Linie werden hierauf die eigentümlichen Affinitätserscheinungen zurückzuführen sein, bei welchen

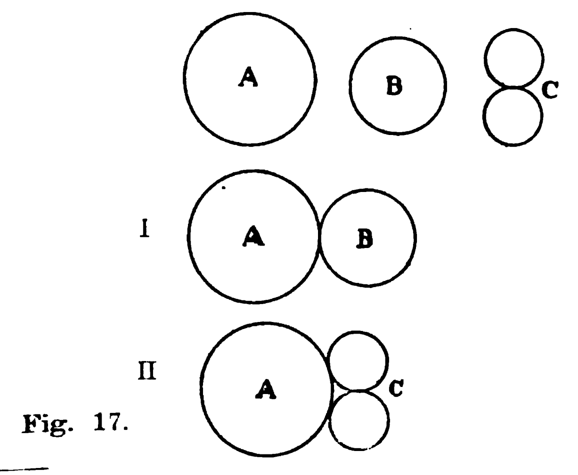


Fig. 17.

1) Braunschweig bei *Vieweg*.

gewisse Atome ungeachtet der kleineren Masse, so zu sagen bevorzugt werden: wie z. B. das Chlor dem Brom und Jod gegenüber.

Durch einen speciellen Fall wird gezeigt, dass eine wirklich kleinere Masse, wenn nur deren Form ein dichteres Annähern ermöglicht, eine dennoch grössere Anziehung äussern kann:

«Betrachtet man die Wirkung eines kugelförmigen Atomes A auf zwei andere B und C, die nur der Form nach sich unterscheiden (Fig. 17), während Masse und Dichte unter sich gleich sind, so lassen sich in den Verbindungen AB (I) und AC (II) die Kräfte bestimmen, wodurch die vereinten Atome zusammengehalten werden:

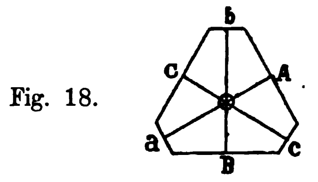
$$K_{(AB)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)} \sqrt[3]{2})^2}$$

$$K_{(AC)} = c \frac{M_{(A)} \times M_{(B)}}{(R_{(A)} + R_{(C)})^3} \sqrt{R_{(A)} (R_{(A)} + 2R_{(C)})}$$

(worin $M_{(A)}$, $M_{(B)}$ und $M_{(C)}$ resp. die Massen der gewählten Atome bezeichnen; $R_{(A)}$, $R_{(B)}$ und $R_{(C)}$ der Radius der Kugeln, deren betreffende Durchschnitte die Zeichnung ergiebt). Für den Fall $R_{(A)} = 7R_{(C)}$ ist $K_{(AC)} > K_{(AB)}$ d. h. die Wirkung von A auf C lässt diejenige von A auf B hinter sich zurück, ungeachtet der Gleichheit der beiden Massenpaare; es muss somit Fälle geben, worin die kleinere Masse bevorzugt wird.»

«In zweiter Linie sind die Valenzerscheinungen auf Wirkungen der Form zurückführbar: Die einfachste Betrachtung lehrt, dass jede Abänderung von der Kugelgestalt zu grösseren Aeusserungen der Anziehung nach bestimmten Richtungen führen muss, da sich das Atom an diesen Stellen sozusagen besser annähern lässt. Jede derartige Form bedingt also eine gewisse Zahl Hauptanziehungsfähigkeiten — Valenzen.»

Fig. 18.



So führt eine willkürlich gewählte in der Ebene betrachtete Form (Fig. 18) zu drei Hauptanziehungsfähigkeiten OA, OB und OC und zu drei anderen von untergeordneter Bedeutung Oa, Ob und Oc; ein derartiges Atom würde sich somit als drei-, bisweilen als sechswertiges verhalten. Es sei noch bemerkt, dass, wie sich aus der Form die Zahl und die Art, d. h. das unter sich Gleich- und Verschiedensein der Valenzen herleiten lässt, so auch gewissermassen

umgekehrt die Bestimmung der Form aus genauer Kenntnis der Valenz möglich ist. Wo nun obendrein noch die Art des gebundenen Atoms die Bindungskraft bedingt, wird auch die Zahl der hervortretenden Valenzen davon abhängig sein, somit beim Vergleich der Verbindungen eines bestimmten Elementes mit verschiedenen anderen öfters eine Aenderung der Valenz auftreten.

2. Einfluss der Bewegung. «Wenn sich ein Atom um eine bekannte Lage gleichmässig in allen Richtungen hin und her bewegt,

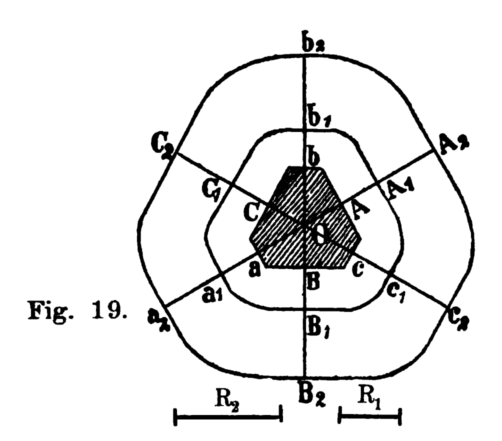


Fig. 19.

ist eine Aenderung der äusseren Form, somit auch von Affinität und Valenz nothwendige Folge.» So wird z. B. das der Einfachheit halber in der Ebene gedachte Atom Ac Ba Cb, wenn die Schwingungen es von der Gleichgewichtslage um eine Strecke R_1 entfernen, eine durch die Zeichnung A_1 c_1 B_1 a_1 C_1 b_1 dargestellte äussere Form erhalten. Die Bedeutung davon ist zweierlei Art:

1. In erster Linie werden sämtliche Atome genötigt sein, in grösserer Entfernung vom oben beschriebenen zu bleiben, somit durch kleinere Kräfte daran zurückgehalten, d. h. die Affinitätserscheinungen vom schwingenden Atome sind abgeschwächt.

2. In zweiter Linie sind die Hauptanziehungsrichtungen weniger stark ausgeprägt, weil es sich jetzt um grössere Entfernung mit dem nämlichen Entfernungsunterschied handelt. Die drei oben als untergeordnet bezeichneten Valenzen werden somit mehr in den Hintergrund gerückt sein, und das Atom wird sich im Allgemeinen als trivalent verhalten. Mit wachsender Schwingungsgrösse, z. B. um eine Strecke R_2 von der Gleichgewichtslage wird das Atom die als A_2 c_2 B_2 a_2 C_2 b_2 bezeichnete äussere Form erhalten, und somit werden obige Folgen noch stärker ausgeprägt hervortreten. Das Atom büsst seinen chemischen Charakter allmählich ein.»

«Zieht man jetzt in Betracht, dass die Schwingungsgrösse der Atombewegungen von der Temperatur bedingt wird, so führt obige Anschauung zu dem thatsächlich gestützten Schlusse, dass Temperaturzunahme die Anzahl der Valenzen verkleinert, die Affinitätserscheinungen abschwächt, also die gegenseitige Atomwirkung allmählich zur einfachen Gravitationsäusserung zurückführt. Thatsache ist, dass es eine obere Temperaturgrenze giebt, wobei von chemischer Wirkung nicht mehr die Rede ist; Thatsache ist auch, dass im entgegengesetzten Falle die chemischen Erscheinungen sich ungeheuer komplizieren, zweifelsohne dadurch, dass bis dahin übersehene Valenzen zur Geltung kommen.»

«Die aufgestellten Betrachtungen ergeben, als unmittelbare Folge, dass eine Atomvereinigung, eine Molekel, sich anderen gegenüber in der nämlichen Art und Weise, nur weniger scharf gezeichnet, verhält, wie das Atom selbst; auch die Molekel hat Affinität und Valenz, die zwar durch die eigentümliche Zusammenstellung der Teile bedingt, nicht aber letzteren an und für sich eigen sind.» So ergiebt sich eine Grundlage für die Betrachtung der sog. Molekularverbindungen, auf welche *van't Hoff* an anderer Stelle eingeht. Er fährt weiter fort:

«Die Atombewegung wird jedoch nicht nur, wie bis dahin vorausgesetzt, von der Temperatur bedingt, sondern die in der Nähe befindlichen anderen Elemente, die fortwährend mit ersterem zusammenstossen, sind für die specielle Art der Bewegung, somit für die äussere Form ebenfalls entscheidend. Daraus ergiebt sich als allgemeine Folge, dass chemischer Charakter zwar in erster Linie durch die Natur des Atomes selbst bedingt wird, jedoch andere, in seiner unmittelbaren Nähe befindliche Elemente in dieser Hinsicht von grösster Wichtigkeit sind. . . . . .»

«Im Vergleich zum Wasserstoff lassen sich die Elemente in zwei Gruppen von scharf ausgeprägt chemischem Charakter einteilen, deren Verhalten sich einerseits neben, andererseits dem des genannten Körpers gegenüberstellt, und demnach mit den Namen positiv und negativ gedeutet werden kann.» «Das chemische Verhalten der Vertreter der beiden Hauptgruppen zu einander äussert sich in heftigen gegenseitigen Affinitätsäusserungen, während diese bei Gliedern der nämlichen Gruppe fast verschwinden.»

Ueber die Valenzen des Schwefels[1]) äussert sich *van't Hoff* dahin, dass die zwei ersten bestimmt negativ seien, da sich der Wasserstoff im Schwefelwasserstoff leicht durch Metalle ersetzen lässt.

---

[1]) l. c. p. 62.

Die dritte und vierte Valenz dagegen legen sich hervorragend negativen Elementen oder Gruppen an und geben somit in ihren Derivaten dem Schwefel eine basische Natur. Diese Umwandlung der Affinitätsnatur ist übrigens bei Wirkung neuer Valenzen öfters der Fall. Hiernach muss es von der Gesamtformel

$$\overset{IV}{S}(A)_3B$$

zwei Isomere geben, je nachdem sich B den ersteren negativen oder den zweiten positiven Valenzen angelegt hat. Die von *Krüger*[1]) beobachtete Isomerie des Dimethyläthylsulfinjodids wird darnach durch folgende Bilder erklärt:

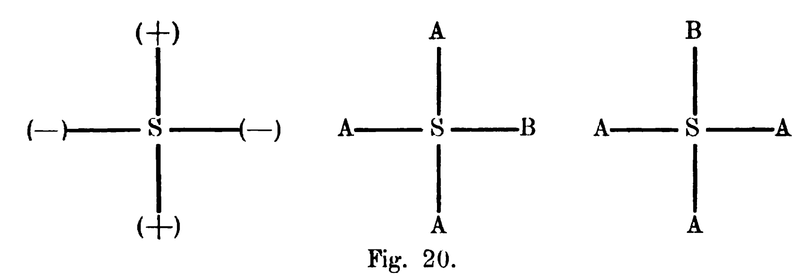
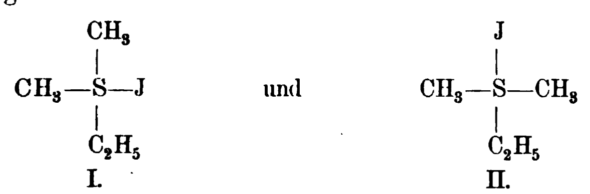


Fig. 20.

Hierzu muss ich indes bemerken, dass die fragliche Isomerie nur beim Dimethyläthylsulfinjodid, nicht aber beim Trimethylsulfinjodid beobachtet worden ist, d. h. vom Typus $S(R^1)^3R^2$ existiert nur ein Repräsentant, dagegen vom Typus $S(R^1)_2R^2R^3$ existieren deren zwei. Es erscheint daher, ebenso wie beim Tolylphenylketon am nächsten liegend die Erklärung in den oben (p. 37) erläuterten graphischen Darstellungen zu suchen. Darnach wären die beiden isomeren Dimethyläthylsulfinjodide folgendermassen zu deuten:



d. h. der Unterschied zwischen den beiden Körpern hängt von der relativen Entfernung der Gruppen von einander ab, oder im Sinne der «dynamischen Isomerie» schwingt in einem Fall (I) Jod zwischen CH_3 und C_2H_5, im anderen Falle zwischen den zwei Methylgruppen.[2])

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1876. (2) 14, 211.

[2]) vgl. Fig. 181 und 182.

Zwischen der Sulfingruppe und den quaternären Ammoniumderivaten[1]) besteht grosse Uebereinstimmung. Dieselben Schlüsse in Bezug auf etwaige Isomerie lassen sich auch hier ziehen.

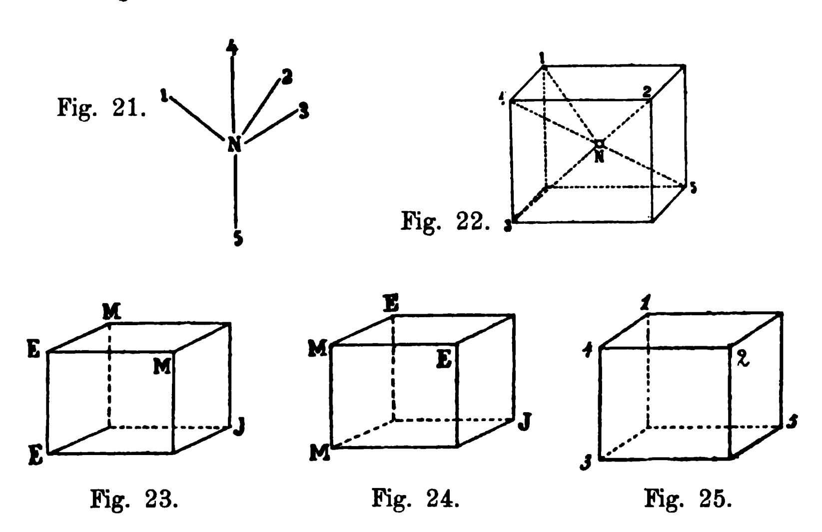


Fig. 21. Fig. 22.

Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

In Fig. 21, sowie in der perspektivischen Wiedergabe Fig. 22 sollen 1, 2 und 3 die ersten unter sich wahrscheinlich gleichen, 4 und 5 die supplementären Valenzen bezeichnen. Fig. 23 und 24 soll die Isomerie von zwei Dimethylaethylammoniumjodiden andeuten, deren Identität *van't Hoff* im Einklang mit *Lossen* trotz der Versuche von *Meyer* und *Lecco* als nicht genügend bewiesen ansieht. Die Figuren lassen auch erkennen, dass derartige Isomere gleiche Krystallform besitzen können.

Fig. 25 endlich stellt das Hydroxylamin dar, nicht als $H_2N \cdot OH$, sondern als $O{=}N : H_3$ gedacht. An 1 und 2 ist der Sauerstoff angelagert. Für den Wasserstoff bleiben dann drei unter sich verschiedene Stellen (3, 4 und 5) übrig. Darnach kann ein Derivat $ON(A \cdot B_2)$ in drei Isomeren auftreten, je nachdem A in 4, 3 oder 5 gebunden ist (Vgl. hierzu *Lossen*'s metamere Hydroxamverbindungen.)

In Bezug auf die Ersetzungen von Wasserstoffatomen durch Chlor[2]) bemerkt *van't Hoff*, dass durch eingetretenes Chlor der benachbarte

[1]) l. c. p. 79.
[2]) l. c. II. Teil p. 14.

Kohlenstoff in einer bestimmten Richtung stärker beeinflusst wird als der direkt gebundene. Bei Annahme von nach den Ecken eines Tetraëders gerichteten Valenzen eines Kohlenstoffatoms ist dies nicht unmöglich.

Fig. 26.

Die anziehende Wirkung des Chlors kann mit den Richtungen H_2—C mehr zusammenfallen, als mit den Richtungen H_1—C, die Anziehung des Kohlenstoffs auf H_2 mehr verstärken als auf H_1, in Folge dessen H_2 schwieriger durch neues Chlor zu ersetzen wäre.

Von Interesse sind ferner die Ausführungen über die Atomumlagerung in der Molekel.[1])

Letztere findet in den anorganischen Verbindungen leichter statt als in den organischen, bei denen die Trägheit des Kohlenstoffs Schuld ist. Daraus wird das Fehlen vieler Isomere verständlich, z. B.

ONOK und $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>$N—K nur in einer Form bekannt, dagegen von

$ONOCH_3$ und $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>$N—$(CH^3)$ sind beide Modifikationen darstellbar.

Ferner wird die «Entfernungsbestimmung in der Molekel»[2]) erörtert. Zwei Mittel liegen jetzt vor:

a) die Einwirkung von verschiedenen in der Molekel enthaltenen Gruppen aufeinander;

b) die Einflüsse auf die Affinität eines Elementes, durch andere in der Molekel anwesende Elemente ausgeübt.

a) Wenn zwei Hydroxylgruppen oder Chlor und Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom gebunden sind, so liegt fast regelmässig die Tendenz zur Abspaltung von Wasser resp. Salzsäure vor, während dagegen die Einwirkung der Gruppen auf einander aufhört, sobald

---

[1]) l. c. II p. 246.

[2]) l. c. II. p. 252.

sie an verschiedenen Kohlenstoffatomen gebunden wird. Somit erscheint die geringere Entfernung der auf einander einwirkenden Gruppen die Reaktion zu bedingen. Wo die geringen Entfernungen in der Molekel sich aus der Strukturformel nicht herauslesen lassen, könnten die Entfernungserscheinungen zur weiteren Ausbildung der Strukturlehre dienen. In dieser Weise könnten nicht nur einigermassen Entfernungen in der Molekel geschätzt werden, sondern zwei Molekeln einander gewissermassen als Mass angelegt werden. Wenn z. B. eine zweibasische Säure und ein zweiwertiger Alkohol einen Doppelester bilden, dürfte die Entfernung der zwei Hydroxylgruppen in den beiden Molekeln nicht sehr verschieden sein.

b) Die Einflüsse auf die Affinität des einen Elementes, durch andere in der Molekel anwesende Elemente ausgeübt, sind in dieser Hinsicht nicht weniger wichtig, da diese Einflüsse oft mit der Entfernung abnehmen, und daher zur Bestimmung und Vergleichung derselben dienen können.

Dieses dokumentiert sich in dem Einfluss eines neu eintretenden Halogens auf die Erhöhung des Siedepunkts, (indem letzterer von der Entfernung des neuen Angriffspunktes von dem schon vorhandenen Halogen abhängig ist), in der Substituierbarkeit von Wasserstoff durch Chlor und umgekehrt, in der Substituierbarkeit von Halogen durch Sauerstoff (bei Gegenwart eines zweiten Halogenatoms) und umgekehrt, in dem Einfluss von Wasserstoff und Sauerstoff auf die Natur der Hydroxylgruppe etc.

Die Atomumlagerungen in der Molekel werden in folgende Klassen getheilt:

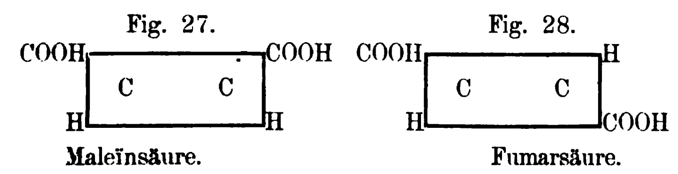
1. wesentliche Aenderung der Art der Bindung: z. B. Stickstoffbindung verwandelt sich in Kohlenstoffbindung ($C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_6H_5$ wird zu $NH_2C_6H_4 \cdot C_6H_4NH_2$).
2. die Art der Bindung wird beibehalten, aber die Bindungsweise ändert sich: z. B. eine dreifache Kohlenstoffbindung geht in doppelte und einfache über ($N{\equiv}C{-}S{-}CH_3$ in $S{=}C{=}N{-}CH_3$).
3. die Bindungsweise bleibt dieselbe und es findet nur ein kleiner Platzwechsel statt (Rechtsweinsäure in inaktive Weinsäure). Von dieser Art giebt die Strukturformel keine Rechenschaft. In solchen Fällen scheint eine Umwandlungsfähigkeit bestehen zu können, welche das Reden von einer bestimmten Konstitution ausschliesst und vermöge deren ein fortwährendes Hin- und Hergehen zwischen mehreren Gleichgewichtszuständen stattfindet, von denen jeder für sich durch eine Strukturformel ausgedrückt werden kann.

In der Folge haben namentlich die Fumar- und Maleïnsäure das Interesse der beiden Stereochemiker *Le Bel* und *van't Hoff* gefesselt. Während der Letztere in dem soeben besprochenen Werk darauf hinweist, dass z. B. die Wasserabspaltung bei zweibasischen Säuren wie Phtalsäure und Maleïnsäure mit dem Naheliegen der Hydroxylgruppen zusammenhängt, meint er, dass bei diesen Körpern schon die Strukturformel die geringe Entfernung der reagierenden Gruppen aufweise. Bei anderen Körpern sei dies aber nicht der Fall, und er meint, dass wohl einmal die Entfernungserscheinungen zur weiteren Ausbildung der Strukturlehre dienen werden (s. v. S.).

Von ganz anderen Gesichtspunkten aus versuchte *Le Bel* die Verteilung der Fumar- und Maleïnsäure auf die beiden geometrischen Formeln zu rechtfertigen.

Im Jahre 1882[1]) äusserte er sich über die von *Kekulé* und *Anschütz* ausgeführte Verwandlung der Fumar- und Maleïnsäure in Traubensäure bezw. Weinsäure und stellte hierbei folgende geometrische Formeln für die Fumar- und Maleïnsäure auf:

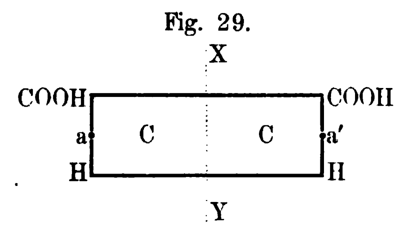
Fig. 27. Fig. 28.



Maleïnsäure. Fumarsäure.

Dass der Maleïnsäure in der That die Formel Fig. 27 zukommt, schliesst *Le Bel* aus dem Verhalten der Säure zu Oxydationsmitteln, indem durch diese die inaktive Weinsäure erzeugt wird.

Fig. 29.



Diese Figur erscheint symmetrisch in Bezug auf die Vertikalaxe X Y. Wenn die beiden sich anlagernden Hydroxylgruppen von vorne zu den Punkten a und a' gelangen, so bleibt die Figur symmetrisch in Bezug auf die durch X Y gehende Ebene, und die beiden von dieser Ebene getrennten Atomgruppen sind Spiegelbilder von einander. Darnach hebt sich, selbst wenn ihre Bindung beweglich wird, ihr optischer Einfluss auf das polarisierte Licht gegenseitig auf.

---

1) Bull. soc. chim. Paris XXXVII, 300.

Auch wenn man sich die beiden OH-Gruppen von rückwärts her angelagert denkt, bleibt der Effekt derselbe: man wird stets die inaktive Weinsäure erhalten.[1])

Fig. 28 ist in Bezug auf ihren Mittelpunkt symmetrisch. Lagern sich hier zwei Hydroxylgruppen an, so wird diese Symmetrie zerstört und man erhält ein Derivat von folgender Figur:

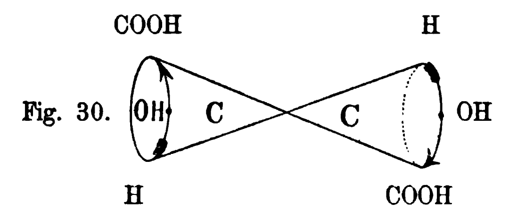


Fig. 30.

Die beiden Pfeile, welche in der Richtung H, OH, COOH durchgelegt sind, sind im entgegengesetzten Sinne gerichtet; aber wenn man sich zu dem jedem derselben entsprechenden Kohlenstoffatom C stellt, sieht man beide im Sinne des Uhrzeigers gerichtet. Die beiden Hälften der Figur decken sich also und sind unter sich asymmetrisch: man wird daher eine Molekel der aktiven Weinsäure vor sich haben. Diese Figur entspricht dem Falle, dass die OH-Gruppen von vorn angelagert gedacht sind. Denkt man sich dieselbe von der Rückseite der Figur 28 her sich anlegend, so ergiebt sich ein anderes Bild nur insofern, als die Asymmetrie nun die umgekehrte ist. Darnach lässt die Fumarsäure ein Gemisch von Rechts- und Linksweinsäure mithin also die Traubensäure erwarten, was dem experimentellen Verlauf der Reaktion vollständig entspricht. —

---

van't Hoff hatte unterdessen seine physikalisch-chemischen Studien[2]) auch auf den merkwürdigen Isomeriefall der Fumar- und Maleïnsäure ausgedehnt. Dabei waren ihm namentlich folgende Punkte aufgefallen:

1. Die grosse Leichtigkeit, mit welcher die Maleïnsäure Brom und Bromwasserstoff addiert;
2. Die grosse Esterifizierungsgeschwindigkeit derselben;
3. Die Fähigkeit ein Anhydrid zu bilden;
4. Die oben erwähnten Beziehungen zu den Weinsäuren;
5. Die Gleichheit des molekularen Refraktionsvermögens.

Besonders aber legte er Gewicht auf die Entstehung von Brommaleïnsäure aus Fumar- und Bromfumarsäure aus Maleïnsäure.

---

[1]) vgl. *Kekulé* und *Anschütz*, Berl. Ber. XIII, 2150, XIV, 713.

[2]) Etudes de dynamique chimique, Amsterdam, *Frederik Muller & Co.* L884.

Er erklärt die Bildung von Monobromfumarsäure aus der Maleïnsäure durch die folgenden Schemata, die als die «Urbilder» der später von *Wislicenus* weiter ausgeführten Darstellungen der Umlagerungsprozesse angesehen werden können.

Maleïnsäure und Brom geben inaktive Dibrombernsteinsäure:

$$\frac{CO_2H\ \ H}{CO_2H\ \ H} \ : \ \frac{CO_2H\ Br\ H}{CO_2H\ Br\ H} \quad \text{oder} \quad \frac{Br\ H\ CO_2H}{CO_2H\ Br\ H}.$$

Verliert letztere Säure Bromwasserstoff, so entsteht Bromfumarsäure:

$$\frac{Br\ \ \ CO_2H}{CO_2H\ \ H}.$$

In derselben Art fasst *van't Hoff* auch die Entstehung derselben Säure $C_4O_4H_3Cl$ aus 1. Acetylendicarbonsäure (Anlagerung von HCl) und 2. Rechtsweinsäure (Einwirkung von Phosphorpentachlorid) auf:

1. Die erste Reaktion führt aus: $\frac{CO_2H}{CO_2H}$ zu $\frac{CO_2H\ \ H}{CO_2H\ \ Cl}$

2. Die zweite liefert aus:

$$\frac{CO_2H\ OH\ H}{CO_2H\ H\ OH} \ \text{zuerst} \ \frac{CO_2H\ \ Cl\ \ H}{CO_2H\ \ H\ \ Cl} \ \text{dann} \ \frac{CO_2H\ \ H}{CO_2H\ \ Cl}$$

Die übrigen Beziehungen zwischen Fumar- und Maleïnsäure, welche *van't Hoff* am angegebenen Ort bespricht, werden im speciellen Teil dieses Buches berücksichtigt werden.

Das Jahr 1885 brachte die sog. «Baeyer'sche Spannungstheorie».

Gelegentlich der Studien über die Polyacetylenverbindungen legte sich *Baeyer*[1]) die Frage vor, weshalb bei dem Uebergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle Wärme frei wird. Er fand hierbei einen einfachen Zusammenhang zwischen der (von der freiwerdenden Wärme verursachten) Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschliessung.

Seine Theorie lautet folgendermassen:

[1]) Berl. Ber. XVIII. 2277.

I. Theorie der Ringschliessung und der doppelten Bindung.

Die Ringschliessung kann offenbar über die räumliche Anordnung der Atome am meisten Auskunft geben, indem augenscheinlich räumliche Gründe es bewirken, dass eine Kette von 5 und 6 Gliedern sich leicht, eine von mehr oder weniger Gliedern sich schwierig oder gar nicht schliessen lässt. Eine die räumliche Anordnung berücksichtigende Theorie der Kohlenstoffverbindungen wird naturgemäss somit von der Ringschliessung auszugehen haben.

«Die bisher aufgestellten allgemeinen Sätze über die Natur des Kohlenstoffatoms lauten folgendermassen:

I. Das Kohlenstoff ist in der Regel vierwertig.

II. Die Valenzen sind unter einander gleichwertig. Beweis: es giebt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Methans.

III. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmässig verteilt und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel eingeschriebenen regelmässigen Tetraëders.

IV. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne Weiteres ihre Plätze mit einander vertauschen. Beweis: es giebt zwei Tetrasubstitutionsprodukte a b c d des Methans (*Le Bel—van't Hoff*'sches Gesetz).

V. Die Kohlenstoffatome können sich unter einander entweder mit 1, 2 oder 3 Valenzen verbinden.

VI. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten.

Diesen fast allgemein anerkannten Sätzen schliesst *Baeyer* noch den folgenden an:

VII. «Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken an den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraëderecken verbinden, und welche mit einander den Winkel 109° 28′ machen.

Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.»

Die Bedeutung dieses letzteren Satzes lässt sich leicht aus dem *Kekulé*'schen Kugelmodell ersehen, wenn man annimmt, dass die Drähte, gleich elastischen Federn, nach allen Richtungen beweglich sind und die Richtung der Anziehung stets mit derjenigen der Drähte zusammenfallend gedacht wird. Werden an der Hand dieser Modelle mehrere Kohlenstoffatome ohne Zwang, d. h. in der Richtung der Tetraëderaxen, mit einander verbunden, so entsteht entweder eine Zickzacklinie, oder ein aus 5 Atomen bestehender Ring, indem ja der Winkel des regelmässigen Fünfecks 108° nur wenig vom Axenwinkel 109° 28′ ab-

weicht. Bei der Herstellung eines grösseren oder kleineren Ringes muss man die Drähte verbiegen, d. h. es tritt die im siebenten Satze besprochene Spannung ein.

Die Uebereinstimmung dieser Anschauung mit den Thatsachen wird weiterhin an Ringen, aus mehreren Methylengruppen bestehend, geprüft.

Zum Zustandekommen des einfachsten Methylenringes — des Aethylens oder Dimethylens — müssen unter der Voraussetzung, dass die beiden Axen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren so weit gebogen werden, dass sie parallel sind, d. h. jede Axe erfährt eine Ablenkung von $^1/_2 \cdot 109^0\ 28'$ von ihrer Ruhelage.

Beim Trimethylen, als gleichseitiges Dreieck gedacht, beträgt die Ablenkung jeder Axe $^1/_2\ (109^0\ 28' - 60^0) = 24^0\ 44'$; beim Tetramethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 90^0) = 9^0\ 44'$; beim Pentamethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 108^0) = 0^0\ 44'$; beim Hexamethylen $^1/_2\ (109^0\ 28' - 120^0) = -5^0\ 16'$, d. h., die Atome müssen um etwas über 5^0 auseinander gebogen werden:

CH_2 = CH_2 $+ 54^0\ 44'$ — $(CH_2)_3$ $+ 24^0\ 44'$ — $(CH_2)_4$ $+ 9^0\ 44'$

$(CH_2)_5$ $+ 0^0\ 44'$ — $(CH_2)_6$ $- 5^0\ 16'$

«Das Dimethylen bildet in der That den lockersten Ring, welcher von Bromwasserstoff, Brom und sogar von Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, nicht aber durch Brom aufgelöst; Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen.

Das Einzige, was man vom Standpunkt der Thatsachen einwerfen könnte, ist der Umstand, dass sechsgliedrige Kohlenstoffringe sehr häufig, fünfgliedrige dagegen bisher nur selten und in komplizierteren Ringen aufgefunden worden sind. Dieser Einwand hat indessen kein grosses Gewicht, weil der sechsgliedrige Ring fast nur in Form der wasserstoffärmeren Verbindung: des Benzols, vorkommt, und es daher

trotzdem sehr wohl möglich ist, dass das Pentamethylen sich unter gleichen Bedingungen ein wenig leichter bildet und ein wenig beständiger ist, als das Hexamethylen.»

Thiophen, Laktone etc. werden von *Baeyer,* wegen der in ihnen enthaltenen anderen Elemente, nicht in den Kreis der Betrachtung gezogen. Den Unterschied der im Vorhergehenden ausgeführten Theorie gegenüber den früher aufgestellten Hypothesen präcisiert *Baeyer* dahin, dass sie die doppelte Bindung nicht nur dem Schema nach, sondern auch in mechanischer Beziehung als einen speciellen Fall aus der Gruppe der Methylenringe betrachtet. Somit müssten die mechanischen Eigentümlichkeiten auch mehr oder weniger sich in den verschiedenen Ringen wieder auffinden lassen. Das Studium des thermischen Verhaltens der verschiedenen Methylenringe würde die Richtigkeit der Theorie der doppelten Bindung der experimentellen Erforschung zugänglich machen. So müsste z. B. nach den bisherigen Anschauungen die Verbrennungswärme des Hexahydrobenzols doppelt so gross sein, als die des Trimethylens, während dagegen dieselbe, nach dem siebenten Satze, wegen der grösseren Spannung im Trimethylenring, beträchtlich kleiner sein muss.

II. Theorie der dreifachen Bindung.

Wegen der gleichen Entstehungsbedingungen der dreifachen wie der doppelten Bindungen ist die Annahme berechtigt, dass die Eigentümlichkeiten beider sich auf die gleiche Ursache, d. h. auf die Aenderung der Spannung, zurückführen lassen. Als Beweis hierfür werden die von *Thomsen* für die Wärmetönungen, welche bei der Sättigung der einzelnen Valenzen der Kohlenstoffatome im Aethan, Aethylen und Acetylen auftreten, berechneten Werte aufgeführt:

Für die einfache Bindung . . . . + 14.807 Cal.
Für den Uebergang der einfachen in die doppelte + 0.234 Cal.
Für den Uebergang der doppelten in die dreifache — 14.339 Cal.

«Man sieht hieraus, dass bei dem Uebergange der einfachen in die doppelte Bindung eine geringe Vermehrung der Festigkeit stattfindet, während durch den Uebergang der doppelten in die dreifache die Festigkeit so abgeschwächt wird, dass zur Lösung der dreifachen Bindung 0.7 Cal. ausreichen. Es stimmt dieses im Allgemeinen sehr gut mit dem im siebenten Satze ausgesprochenen Prinzipe überein. Bei der doppelten Bindung beträgt die Ablenkung zweier Axen je $54^0\ 44'$, bei der dreifachen wird dagegen jede um die Ergänzung von $109^0\ 28'$ zu 180^0, d. h. um $70^0\ 32'$ gebogen, wenn man die Richtung der drei Affinitätsaxen im Acetylen als parallel annimmt. Es muss daher die Spannung im Acetylen sehr viel beträchtlicher sein, als im Aethylen.»

«Die schwarze Kohle entspricht offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden nach dem siebenten Satze in ihr möglichst viel einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsaxen vorkommen. Bei dem Uebergange des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle wird daher die in ersterem in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden, und entweder als Wärme, oder als Bewegung in Erscheinung treten. Dadurch erklärt sich die heftige Explosion der Polyacetylenverbindungen.»

Zum Schluss der Abhandlung weist *Baeyer* darauf hin, dass die leichte Sprengung der Diacetylendicarbonsäure durch die Reduktionsmittel, unter Bildung von Propargylsäure:

$$CO_2H - C \equiv C - C \equiv C - CO_2H + H_2$$
$$= CO_2H - C \equiv CH + HC \equiv C - CO_2H$$

sowohl mit den *Thomsen*'schen Berechnungen, als auch mit dem siebenten Satz im Widerspruch zu stehen scheint, indem hier die dreifache Bindung intakt bleibt, dagegen die einfache Bindung mit dem zwanzigfachen Aufwand an Kalorieen gelöst wird, ein Widerspruch, der noch aufzuklären sei, wie denn überhaupt die vorliegenden theoretischen Betrachtungen nicht als eine durch die Erfahrung bestätigte Theorie anzusehen seien. Der Zweck der Publikation gehe nur dahin, die beim Studium der ringförmigen Gebilde und der Acetylenverbindungen herausgebildeten Anschauungen einem weiteren Kreise zur möglichst vielseitigen Prüfung vorzulegen.

Ae. Wunderlich veröffentlichte 1886 eine Broschüre über die «Configuration organischer Molekule.»[1])

Wunderlich nimmt nach dem Vorgang Anderer an, dass ein endliches Quantum Materie auch über einen endlichen Raum verteilt sei. Dann ist die Materie eines Atomes nicht in einem einzigen Punkt konzentriert, sondern auf verschiedene Orte verteilt, deren Gesamtheit das Volumen des Atomes ausmacht. Es soll nun angenommen werden, dass bei den chemischen Prozessen die Form der Atome dieselbe bleibe, ferner, dass an einem n-wertigen Atome A sich n bestimmte Stellen, Bindestellen, befinden von der Eigenschaft, dass A gesättigt erscheint, wenn jeder dieser n-Stellen eine ebenso charakterisierte Stelle eines anderen Atomes (desselben oder eines anderen Elementes) auf eine Entfernung nahe kommt, welche klein ist im Verhältnis zur Grösse der Atome.

1) Würzburg. Commissionsverlag von *Bruno Leithold*, Leipzig.

Wunderlich definiert als «Bindeschwerpunkt» den Schwerpunkt des Raumes der Bindestelle (welches auch die Form einer Bindestelle sein möge, immer giebt es einen ausgezeichneten Punkt, der zu allen ihren Punkten so liegt wie kein zweiter);

2. als «Hohlform einer Molekel» den Raum, welchen die Materie einer Molekel erfüllt (in welchen man sich die Molekel als unversehrtes Ganze hineingelegt denken kann).

Die Form des Kohlenstoffatomes und die Lage seiner Bindestellen glaubt *Wunderlich* aus folgenden Verhältnissen ableiten zu können:

Die vier Bindeschwerpunkte müssen sämtlich gleiche Entfernung von einander haben (Gründe a. a. O. p. 8). Dann bestimmen sie eine Kugeloberfläche, der Mittelpunkt derselben muss Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms sein. Sind (Fig. 31) A, B, C und D die vier von einander gleich fernen Bindeschwerpunkte, so ist die Verbindungslinie G dem Halbierungspunkte der Geraden AB und CD senkrecht sowohl auf AB, als auch auf CD.

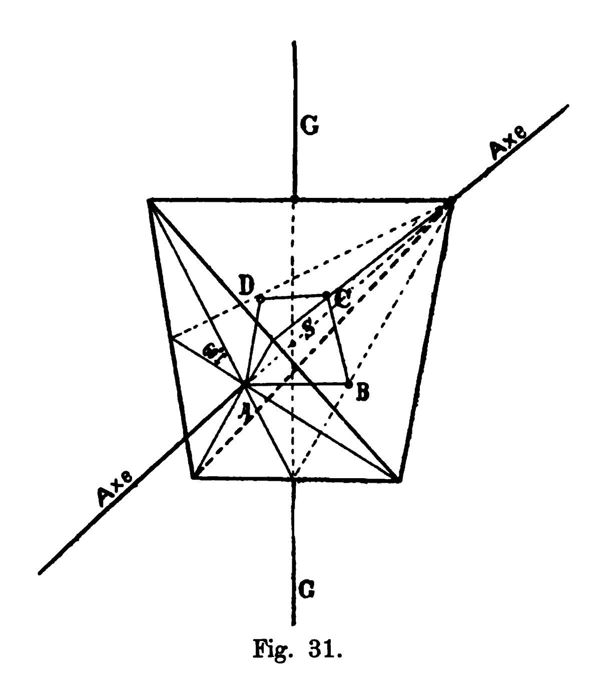


Fig. 31.

Durch eine Drehung von 180° um G herum kann man folglich das Kohlenstoffatom so in seine Hohlform umlegen, dass A mit B und C mit D seinen Ort vertauscht. Eine Ebene durch CD und G vertauscht

dabei ihre Seiten, ist also Symmetrieebene des Kohlenstoffatoms. Es giebt sechs Symmetrieebenen am Kohlenstoff, alle gehen durch seinen Schwerpunkt und drei durch jeden Bindeschwerpunkt.

Eine Gerade durch den Schwerpunkt des Kohlenstoffatomes und einen seiner Bindeschwerpunkte heisst «Axe»; in ihr schneiden sich drei Symmetrieebenen unter Winkeln von 60°. Jede Axe ist Träger der Schwerpunkte der zu ihr senkrechten Querschnitte des Kohlenstoffatomes. Derjenige dieser Querschnitte, dessen Schwerpunkt der Bindeschwerpunkt ist, ist «Bindestelle».

Die Ebene durch den Bindeschwerpunkt senkrecht zu der zu letzterem gehörigen Axe soll «Bindeebene» heissen.

Zwei Kohlenstoffatome mit je einer freien Bindestelle können sich so annähern, dass zwei Bindeebenen im Grenzfall zusammenfallen und zwar zugleich die darin enthaltenen Bindeschwerpunkte. Wenn die Bindeebenen einen Winkel miteinander bilden, so müssen ihre Bindeschwerpunkte einander fern liegen, d. h. die Bindung muss gelockert, die potentielle Energie vergrössert werden. (*Baeyer's* Spannung.)

Die vier Bindeebenen schneiden sich in den Kanten eines regulären Tetraëders, dessen Flächenschwerpunkte die Bindeschwerpunkte sind und welches das «Bindetetraëder» heissen soll.

Für zwei Binde-Tetraëder giebt es drei Hauptlagen:

I. Die Tetraëder decken sich mit einer Fläche (dreiseitige Doppelpyramide: Aethan).

II. In ihr bilden die in I gedeckten Flächen mit einander durch Drehung denselben Winkel, wie die bei den durch Drehung sich nähernden (Aethylen).

III. Die beiden Tetraëder werden um einen der beiden gemeinsamen Eckpunkte bis in eine neue symmetrische Konfiguration gedreht, in welcher die Tetraëder nur eine Ecke gemeinsam haben und die diesem Eckpunkte gegenüber liegende Fläche des einen Tetraëders den entsprechenden des anderen parallel ist (Acetylen).

Im Aethan (I) ist die Hauptlage nicht fest, sondern die gemeinschaftliche Axe durch die Schwerpunkte verdrehbar.

Im Aethylen (II) macht die Festigkeit der Atome es unmöglich, dass diese vier Flächen sich paarweise parallel gegenüberstellen können. Da aber die Bindeschwerpunkte sich nicht so weit annähern können, wenn die Bindestellen, statt parallel zu sein, geneigt sind, so sind im Aethylen die Bindestellen unvollständig gesättigt.

Im Acetylen (III) kommen sich zwei Kohlenstoffatome mit drei Bindestellen möglichst nahe; hier wird die Neigung dieser Fläche noch grösser, die Entfernung der sich sättigenden Bindeschwerpunkte auch grösser, die Sättigung geringer. Betont wird nun, dass die Bindeschwerpunkte im Aethylen und Acetylen nicht notwendig die-

selben Entfernungen besitzen müssen wie die Flächenschwerpunkte der Bindetetraëder in den betreffenden Hauptlagen.

Wählt man z. B. als denkbare Form des Kohlenstoffatoms eine Kugel, von der vier gleich grosse Segmente so abgeschnitten sind, dass jede der vier entstehenden Kreisflächen zu den drei anderen gleiche Lage hat, versieht dieselbe mit dem zugehörigen Bindetetraëder, bringt sie mit einem zweiten Tetraëder in die zweite Hauptlage und nun die Kohlenstoffatome durch Parallelbewegung in Richtung der Verbindungslinie der Schwerpunkte der Atome einander nahe, bis sie mit ihrer Materie aufeinanderstossen, so durchdringen sich die Tetraëder zum Teil, nicht aber die Atome. —

Die Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure wird folgendermassen interpretiert: Erstere ist die symmetrische (beständige). Im symmetrischen Skelett C_4 liegen die Bindetetraëder der Carboxylkohlenstoffatome so zueinander, dass ihre zugekehrten Seiten ein paralleles Flächenpaar bilden, womit sie an das zwischen ihnen liegende Aethylenskelett gebunden sind. Im unsymmetrischen Skelett dagegen sind die Carboxyltetraëder nicht durch zwischenliegende Aethylentetraëder getrennt.

Die drei Hauptlagen der Bindetetraëder sind nicht die einzigen, welche in den Kohlenstoffverbindungen auftreten, es giebt auch Zwischenlagen. Solche Zwischenlagen kommen bei den ringförmigen Verbindungen vor.[1]

In seinem Rückblick[2] beschäftigt sich *Wunderlich* noch mit den Substitutionsprozessen. Er meint, dass, wenn man auch keine kontinuierliche Atomreihe kenne, doch die Atome nach dem periodischen Gesetz Glieder einer solchen zu sein scheinen und plaidiert dafür, dass man die einfachste Vorstellung durchzuführen suchen müsse. Diese aber sei, dass, wenn A durch B substituiert wird, A dem Atom B «Platz macht», wenn auch B nicht genau den Raum von A einnimmt.

Die von ihm gegebene Theorie bezeichnet *Wunderlich* als eine für die Anwendung sehr bequeme Form der *Le Bel—van't Hoff—Baeyer*'schen Theorie. «Sie umfasst auch die Fälle, dass die Atome Polyëder sind, die sich mit ihren Flächen annähern, indem der sich verdichtende Aether ähnliche Wirkungen ausübt wie die Wasserschicht zwischen zwei sich sehr nahen parallelen Glastafeln, oder dass die Grenzflächen der Atome so Lage bestimmend wirken wie die Erdoberfläche und die Flächen eines elastischen Würfels, der auf die Erde aus geringer Höhe herabfällt, oder dass die Anziehung der Materie in grösserer Nähe so schnell mit der Entfernung abnimmt, dass nur die dicht aneinander liegenden Teile zweier Atome massgebenden Einfluss ausüben.» —

---

[1]) Siehe den speciellen Teil dieses Buches.

[2]) l. c. p. 25.

In einem Nachtrag weist *Wunderlich* noch darauf hin, dass seine Theorie mehr sei als ein Phantasiegebilde, welches zufällig einige Deutungen an den Kohlenstoffskeletten zulasse und skizziert sodann eine Ausdehnung der Theorie der Konfigurationen auf den Schwefel und den Stickstoff. Nimmt man das Atom S als aus zwei Massengruppen bestehend an, so kann, sofern hier die für den Kohlenstoff erörterten Symmetrieverhältnisse bestehen, der vierwertige Schwefel dem Aethylen entsprechen.

Krüger's[1]) Isomere wären dann:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle s = s \langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle s = s \langle \begin{matrix} J \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

Aus einer ähnlichen Annahme soll auch die Existenz von SO_3 gegenüber der Nichtexistenz von C_2O_3 erklärt werden.

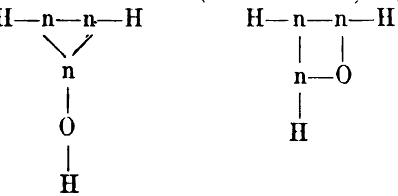
Der in den Ringen auftretende zweiwertige Schwefel tritt mit parallelen Flächen in den Ring ein. Er erleichtert die Bindung vielgliedriger Ringe.

Für den Stickstoff N = 3 n = n△n (mit n an der Spitze) angenommen, lässt sich die Existenz nur eines Körpers $N \langle \begin{matrix} a \\ -b \\ c \end{matrix}$ voraussehen. Sprengung des «Ringes» n△n führt zum fünfwertigen Stickstoff:

$$C_2H_5 - n(-J) - n(-C_2H_5) - n \langle \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} = JH + C_2H_5\, n \overset{n(CH_3)}{\triangle} n \,.\, C_2H_5\,;$$

Sprengung des «Ringes» durch Sauerstoff führt zu einem trivalenten neuen «Ring»:

$$\begin{matrix} n—n \\ |\quad| \\ n—O \end{matrix}\,;$$ der in der Salpetersäure: $$O \langle \begin{matrix} n—n—OH \\ |\quad| \\ n—O \end{matrix}$$ existiert. Aus ihr entstehen durch Reduktion zwei (Pseudoformen) Hydroxylamine:



[1]) s. o. p. 43.

von denen sich vielleicht die *Lossen*'schen Hydroxamsäuren ableiten. Diese Anschauungen lassen auch den Umstand, dass neue Valenzen fast immer paarweise auftreten, nicht unberücksichtigt.

So sehr *A. von Baeyer* und auch *Ae. Wunderlich* Diskussionen über die von ihnen aufgestellten Theorieen herbeizuführen gewünscht hatten, so entschlossen sich die Chemiker doch erst zur Beschäftigung mit speciellen, dem Experimente zugänglichen stereochemischen Problemen, nachdem die Specialisierung der Hypothesen *van't Hoff*s durch *Wislicenus* durchgeführt worden war. Die dabei zugleich erreichte Erweiterung derselben finden wir im Jahre 1887 in einer von *J. Wislicenus* im XIV. Bande der Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften[1]) publizierten Mitteilung, betitelt: «Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen.»

Aus dieser Schrift entnehmen wir folgende allgemeine Gesichtspunkte, während die auf einzelne Specialfälle gemachten Anwendungen im speciellen Teil bei den einzelnen Verbindungen aufgeführt werden sollen.

[§ 3.] «Sind zwei Kohlenstoffatome unter dem Aufwande von nur je einer Valenz mit einander, sonst aber mit anderen Elementaratomen oder Atomgruppen verbunden, so müssen die beiden dadurch entstehenden Systeme um ihre gemeinsame Axe, eben diese in eine Gerade fallenden Richtungen, drehbar sein. Die Drehung wird in Folge der Wärmestösse bald in entgegengesetztem, bald im gleichen Sinne — im letzteren Fall meist mit verschiedener Geschwindigkeit — stattfinden, wenn nicht besondere Ursachen die gegenseitige Stellung beider Systeme absolut fixieren, oder doch die eine vor allen anderen begünstigen und sie dadurch in einem Molekularaggregate zu der numerisch bevorzugten machen. Im Falle mehrwertiger Bindung der Kohlenstoffatome ist eine Rotation der beiden Systeme in entgegengesetztem Sinne, oder, wenn in gleichem, mit verschiedener Geschwindigkeit, nicht mehr möglich, sondern es können höchstens selbständige Oscillationen um die gemeinschaftliche Axe, welche jetzt zwischen den Richtungen der beiden Bindungspaare liegen muss, statfinden.

---

[1]) Leipzig, *S. Hirzel.*

Die Symbolisierung der verschiedenen Kombinationen oder Isomeren wird auf folgendem Weg durchgeführt:

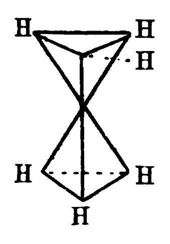


Fig. 32. CH_3 — CH_3

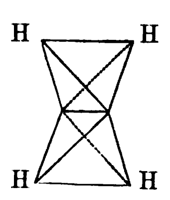


Fig. 33. CH_2 = CH_2

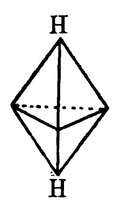


Fig. 34. CH ≡ CH

1. für $C_2a_2b_2$:

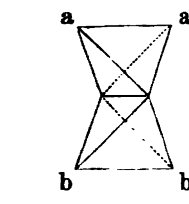


Fig. 35. Ca_2 ‖ Cb_2

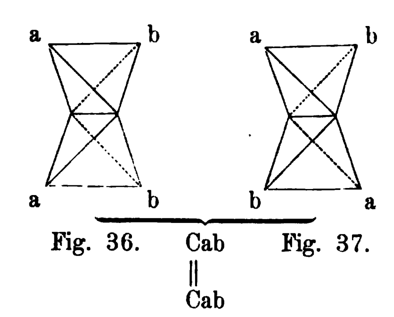


Fig. 36. Cab ‖ Cab Fig. 37.

2. für C_2a_2bc:

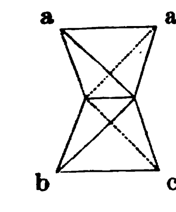


Fig. 38. Ca_2 ‖ Cbc

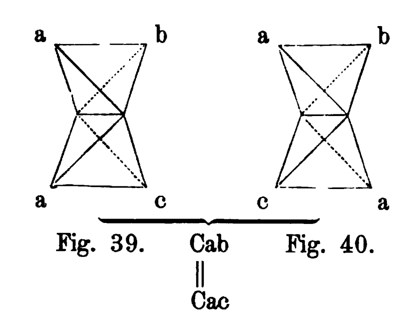


Fig. 39. Cab ‖ Cac Fig. 40.

3. für C_2abcd:

$$\begin{matrix} Cab \\ \| \\ Cad \end{matrix} =$$ und

Fig. 41. Fig. 42.

$$\begin{matrix} Cac \\ \| \\ Cbd \end{matrix} =$$ und

Fig. 43. Fig. 44.

$$\begin{matrix} Cad \\ \| \\ Cbc \end{matrix} =$$ und

Fig. 45. Fig. 46.

Statt dieser Bildersymbole können, wenn man sich über die Bedeutung der Buchstabenformeln einmal geeinigt hat, auch die folgenden Bezeichnungen gebraucht werden:

1. Fig. 35: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot a \\ \| \\ b \cdot C \cdot b \end{matrix}$ Fig. 36: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ a \cdot C \cdot b \end{matrix}$ Fig. 37: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ b \cdot C \cdot a \end{matrix}$

2. Fig. 38: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot a \\ \| \\ b \cdot C \cdot c \end{matrix}$ Fig. 39: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ a \cdot C \cdot c \end{matrix}$ Fig. 40: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ c \cdot C \cdot a \end{matrix}$

3. Fig. 41: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ c \cdot C \cdot d \end{matrix}$ Fig. 42: $\begin{matrix} a \cdot C \cdot b \\ \| \\ d \cdot C \cdot c \end{matrix}$

Fig. 43: a · C · c
‖
b · C · d

Fig. 44: a · C · c
‖
d · C · b

Fig. 45: a · C · d
‖
b · C · c

Fig. 46: a · C · d
‖
c · C · b

Beim Uebergang einer **dreiwertigen** Bindung zweier Kohlenstoffatome in die **zweiwertige**, vorausgesetzt, dass kein anderer Vorgang als der der einfachen Addition und der Lösung nur eines der drei Valenzenpaare erfolgt, müssen die zwei von vornherein an die Kohlenstoffatome angelagerten Radikale auf dieselbe Seite der gemeinschaftlichen Axe beider Systeme fallen.

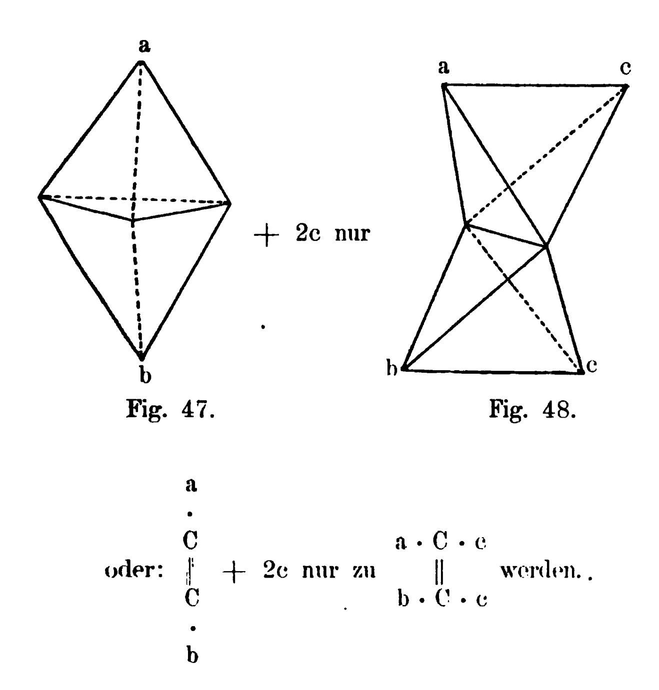


Fig. 47. Fig. 48.

oder: a · C ⁝ C · b + 2c nur zu a · C · c ‖ b · C · c werden.

Die **Umlagerungen zweifach verbundener Kohlenstoffsysteme** (**Fumar- und Maleïnsäure**) sind darauf zurückzuführen, dass das umlagernde Agenz (z. B. Bromwasserstoff) sich addiert, so dass **intermediär** zwei einfach verbundene Systeme (mit ungehinderter **Rotationsfähigkeit**) entstehen.

$$C_2H_2(COOH)_2 + BrH = C_2H_3Br(COOH)_2 = HBr + C_2H_2(COOH)_2$$

Maleïnsäure. Brombernsteinsäure. Fumarsäure.

Die fermentartige Wirkung kleiner Mengen von Bromwasserstoff zur Umlagerung grosser Mengen Maleïnsäure soll so ebenfalls verständlich werden.

Die Drehung der gesättigten Systeme ist also die Ursache, dass der Bromwasserstoff anders austritt als er sich angelagert hat, d. h. dass das Brom mit einem anderen Wasserstoffatom kombiniert austritt.

Die Gesetze, nach denen sich die genannte Drehung gesättigter Systeme vollziehen soll, werden folgendermassen formuliert:

Sind die sechs an ein Kohlenstoffatompaar gebundenen Radikale gleicher Art, so werden die selbständigen Rotationen beider Systeme im wesentlichen anstandslos unter dem Einfluss von Wärmestössen vor sich gehen — anders dagegen, wenn an beiden Atomen verschiedenartige Radikale gelagert sind.

Unter der Voraussetzung, dass die in einer Verbindungsmolekel auch nicht direkt miteinander vereinigten Elementaratome gravitierend und chemisch anziehend aufeinander wirken, muss, da diese Wirkung von den specifischen Affinitäten herrührt, die Drehung in der Weise erfolgen, dass die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern und ihre Richtungen zur gemeinschaftlichen Axe zunächst parallel werden.

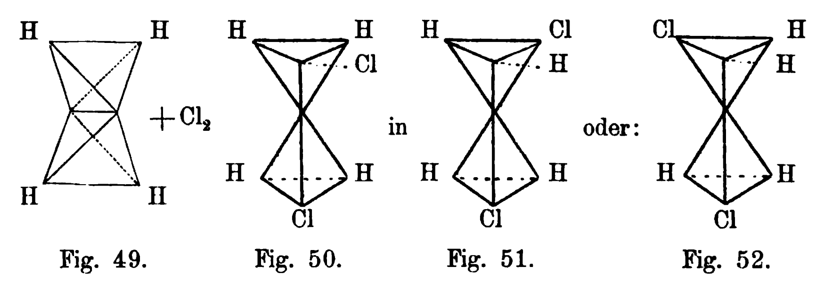


Fig. 49. Fig. 50. Fig. 51. Fig. 52.

Aethylen (Fig. 49) addiert Chlor. Das zuerst entstehende Gebilde (Fig. 50) enthält die Chloratome in möglichster Nähe. Da die Chloratome aber in die Nähe von Wasserstoff zu kommen streben, so geht Fig. 50 durch einfache Drehung der Tetraëder in Fig. 51 oder in die damit identische Fig. 52 über.

Diese Lage ist keineswegs eine absolut stabile. Wärmestösse von geringer Intensität werden allerdings nur Schwingungen der Systeme um diese den wirksamsten Affinitäten entsprechende Lage veranlassen; energischere Stösse dagegen, welche die richtenden Anziehungen zu überwinden vermögen, werden Rotationen des einen Systems gegen das andere zur Folge haben.

In einem Molekularaggregate müssen daher bei genügend hoher Temperatur immer Konfigurationen vorkommen, welche den grössten Anziehungen nicht entsprechen. (Fig. 50.) Ihre Zahl wird mit steigender Mitteltemperatur der Masse wachsen. Stets aber werden die durch die stärksten anziehenden Kräfte bedingten Lagen die bevorzugteren, und selbst bei hohen Temperaturen in grösserer Anzahl vorhanden sein, als jede der nur durch die Wärmestösse veranlassten Konfigurationen. —

Die mit stärkeren Affinitäten ausgerüsteten Atompaare werden in ihrem Annäherungsbestreben weiter in dem Sinne wirken, dass aus

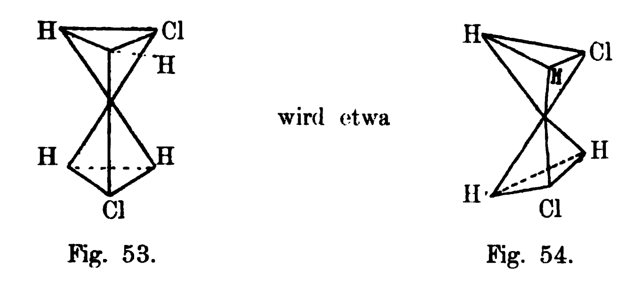


Fig. 53. Fig. 54.

Wislicenus betrachtet es also als eine Folge der zwischen Chlor und Wasserstoff bestehenden Verwandschaft, dass die Chloratome des einen Tetraëders sich je einem Wasserstoffatom des andern Tetraëders weiter zu nähern suchen. Dadurch würden von den vier Wasserstoffatomen des Aethylendichlorids zwei eine besondere Lage besitzen.

[§ 13.] Geht die doppelte Bindung in einfache über, so kann die Addition der hinzutretenden beiden Radikale an jeder der beiden, zunächst geometrisch gleichwertigen, Bindestellen erfolgen.

Diese Gleichwertigkeit ist eine vollkommene, wenn jedes der beiden Kohlenstoffatome weiter mit zwei gleichartigen Radikalen verbunden ist. So wird

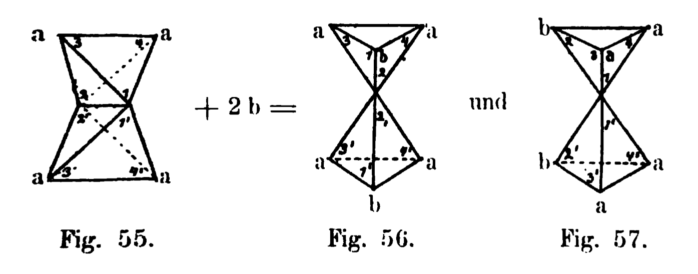


Fig. 55. Fig. 56. Fig. 57.

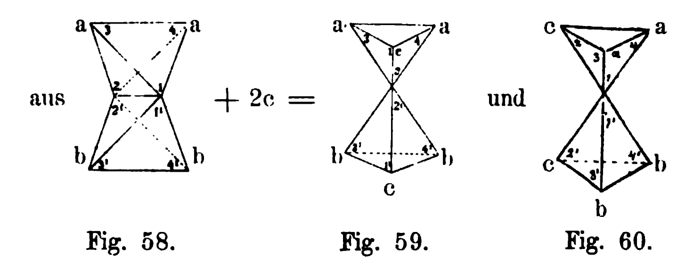


Fig. 58. Fig. 59. Fig. 60.

Die Körper Fig. 56 und Fig. 57 sind geometrisch identisch und nur von verschiedenen Seiten betrachtet. Dasselbe gilt für Fig. 59 und Fig. 60. Fig. 55—57 würden wieder der Addition von Chlor an Aethylen

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2,$$

Fig. 58—60 dagegen der Gleichung:

$$(CH_3)_2C : CH_2 + Cl_2 = \begin{array}{c}(CH_3)_2C\text{—}CH_2 \\ \quad\;\;| \qquad | \\ \quad\;\; Cl \quad\; Cl\end{array}$$

entsprechen. Letzterer Prozess, die Addition von Chlor an γ-Butylen gelingt, nebenbei bemerkt nicht im Sinne der gegebenen Gleichung.[1])

Ist eines der beiden Kohlenstoffatome mit zwei verschiedenen Radikalen verbunden, so wird es, wenn noch ein drittes sich addiert, zu einem asymmetrischen. Hierbei entstehen Spiegelbider:

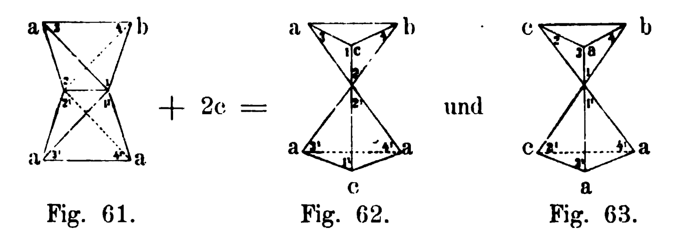


Fig. 61. Fig. 62. Fig. 63.

die Produkte sind darnach, da beide Konfigurationen in gleicher Menge auftreten werden, optisch inaktiv.

Gehen gesättigte Verbindungen in ungesättigte über durch Austritt zweier Radikale, so ist die Art der Asymmetrie ohne Einfluss auf die Konfiguration der Produkte. Optisch entgegengesetzt wirkende Modifikationen liefern identische Produkte, wenn sie unter Verlust der gleichen an das asymmetrische Kohlenstoffatom angelagerten Radikale in ungesättigte Verbindungen übergehen.

---

[1]) *Scheschukow* Journ. der russ. phys. chem. Ges. 16, p. 97.

Sind durch das Vorhandensein besonders energisch richtender Affinitäten von a und c die Konfigurationen:

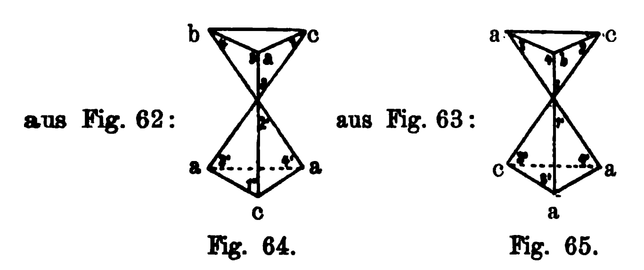


Fig. 64. Fig. 65.

zu Stande gekommen, so wird bei der Abspaltung von a (aus dem asymmetrischen) und c (aus dem andern System) entstehen:

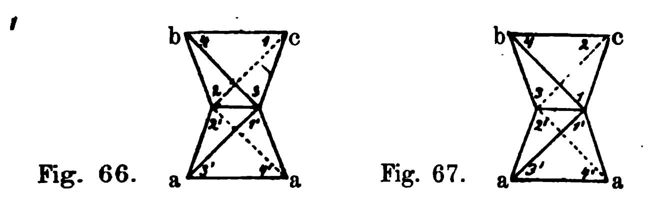


Fig. 66. Fig. 67.

indem die frei werdenden Kohlenstoffbindestellen 3 und 1′ bezw. 3 und 2′ sich vereinigen. Verliert dagegen das asymmetrische System das Radikal c, das andere a, so ergeben sich:

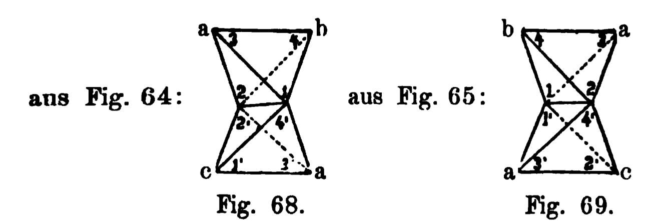


Fig. 68. Fig. 69.

Während Fig. 66 und 67 schon direkt die Identität der Konfigurationen erkennen lassen, erscheinen Fig. 68 und 69 zwar auf den ersten Blick verschieden, stellen aber nur zwei geometrisch identische Körper von entgegengesetzter Seite betrachtet dar.

Um nun bei der Besprechung von ungesättigten Verbindungen, welche zweiwertig verkuppelte Kohlenstoffatome enthalten, die hier auftretenden Symmetrielagen nicht jedesmal graphisch darstellen zu müssen, suchte *Wislicenus* nach besonderen Bezeichnungen für dieselben und erklärt die gewählten durch folgende Definitionen:

1. Symmetrische Lagen:
   a) zentrisch- oder axialsymmetrisch:

Beispiel:

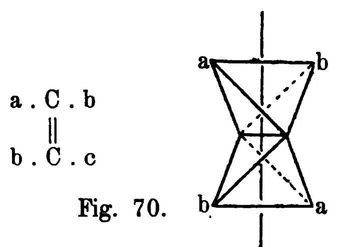


Fig. 70.

b) plansymmetrisch:

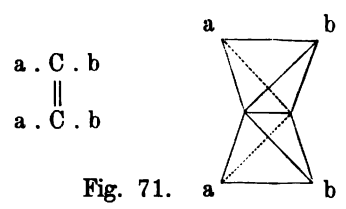


Fig. 71.

Diese Ausdrücke sollen nicht nur für die Radikale, sondern auch für die Stellen oder Lagen gebraucht werden.

2. Korrespondierende Lagen oder Stellen sind solche, welche zur gemeinschaftlichen Axe eines Doppelsystems in gleicher Richtung liegen, von welchen Senkrechte zur Axe einander daher parallel sind.

Beispiel:

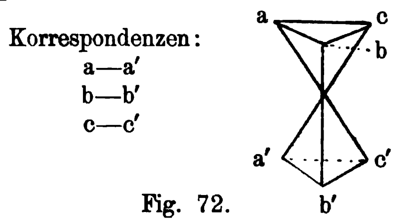


Fig. 72.

Es folgen nun die Anwendungen der erläuterten Grundsätze auf die
Tolandihalogenderivate,
dihalogensubstituierte Aethylene,
Fumar- und Maleïnsäure,
Citracon-, Itacon-, Mesaconsäure,
Krotonsäure, Methakrylsäure und ihre Homologen,
Zimmtsäure und
Kumarinsäure nebst Kumarsäure.

Sodann wird die Umwandlung ungesättigter Verbindungen in geometrisch Isomere durch Wärme dahin erklärt, dass hierbei entweder Platzwechsel (A) der betreffenden Radikale eintritt im Sinne der Bildung beständigerer Verbindungen, oder dass sich zeitweise die zweifache Bindung beider Kohlenstoffatome zum Teil so weit lockert, (B) dass unter der Wirkung energischerer Affinitäten eine Drehung der Systeme, darauf der Uebertritt der dieselbe nicht veranlassenden Radikalen an die naszierende Valenz desselben Kohlenstoffatomes und zuletzt die Wiederherstellung der doppelten Bindung erfolgt.

Beispiel:

Uebergang von Isokrotonsäure in Krotonsäure:

A. Platzwechsel:

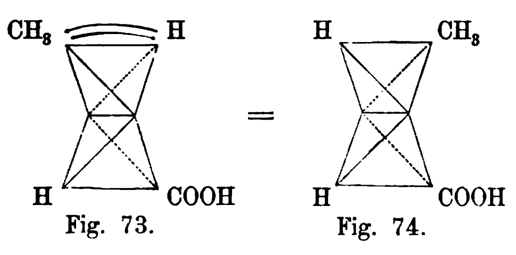


Fig. 73. Fig. 74.

B. Lockerung:

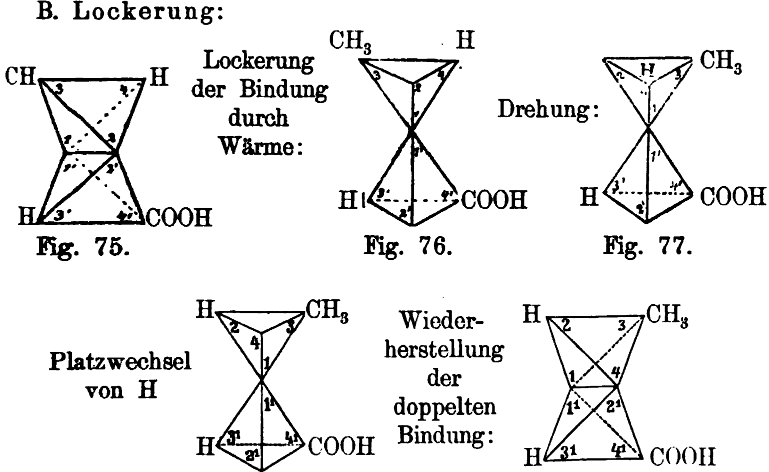


Fig. 75. Fig. 76. Fig. 77.

Fig. 78. Fig. 79.

Die Anwendung auf die speziellen Fälle und die noch unsichere Annahme, welche Reste eigentlich eine grössere Affinität zu einander haben, werden wir bei den einzelnen Verbindungen bringen.

Auch bei drei- und mehrfachen Kohlenstoffsystemen äussert sich die Wirkung der räumlichen Lagerungsverhältnisse:

1. Beim gleichzeitigen Austritt von Metallhaloiden und Kohlensäure aus den Salzen halogensubstituierter organischer Säuren. Die Ursache hiervon ist in der Affinität des Halogens zum Metall zu suchen. Diese veranlasst z. B. die Bildung folgender Konfiguration:

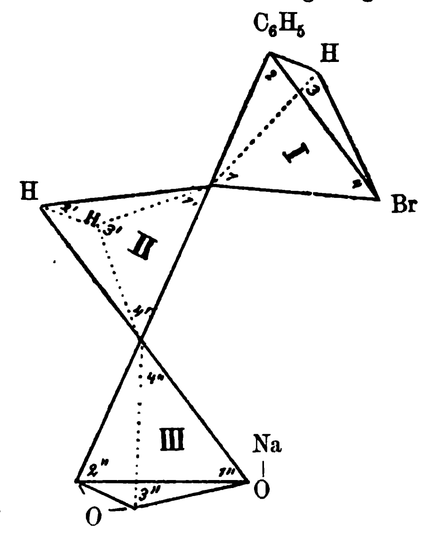


Fig. 80.

Die Entfernung der korrespondierenden Stellen eines Doppelsystems (4—4′) verhält sich zu der im obigen System in Betracht kommenden Entfernung der Bindestellen (4—1″) wie 1 : 1,023, vorausgesetzt, dass die Bindestellen und die gemeinschaftlichen Axen der beiden Doppelsysteme I·II und II·III in eine Ebene fallen. Neigen sich die Axen zu einander, so wird die Annäherung der beiden Bindestellen noch grösser. Ausserdem ist das Metall ja

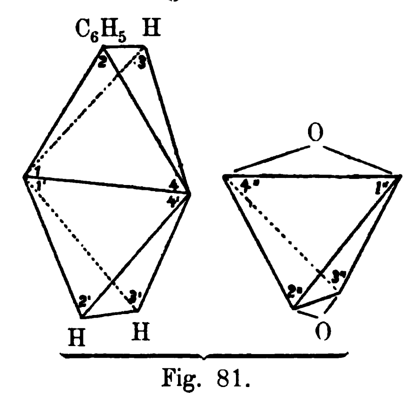


Fig. 81.

nicht an den Bindestellen direkt, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff angelagert, kann also sich dem Halogen noch mehr nähern.

Die beim Austritt von Br Na stattfindende gleichzeitige Abspaltung von Kohlensäure wird auf das Sättigungsbestreben der naszenten Sauerstoffvalenz zurückgeführt (Fig. 81).

Die Parallelprozesse, die sich nebenher abspielen, sollen auf den ganz verschiedenen bevorzugteren Konfigurationen der freien Säure und ihrer Salze beruhen.

Die Salze geometrisch isomerer β-halogensubstituierter Säuren werden im Allgemeinen bei der Abspaltung von Chlormetall und Kohlensäure auch geometrisch isomere ungesättigte Verbindungen bilden müssen.

2) Die Bildung der Laktone und der Anhydride zweibasischer Säuren.

In der Konfiguration:

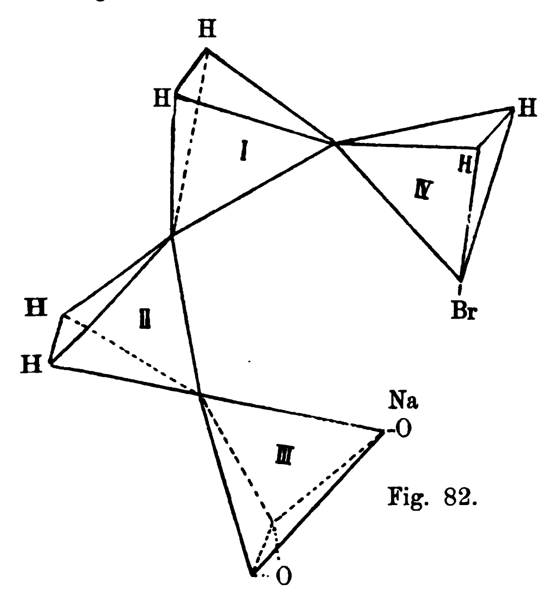


Fig. 82.

rücken sich die Br und ONa bindenden Stellen auf 0,667 der Entfernung nahe, welche korrespondierende Stellen eines Doppelsystems besitzen. Daraus erklärt es sich, dass die Salze der γ-halogensubstituierten Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht existieren.

Die verschiedene Leichtigkeit, mit welcher γ-Hydroxysäuren in Laktone übergehen, hängt von der relativen Stellung des Tetraëders IV in der folgenden Figur ab.

Nur durch Wärmestösse wird die bei ihm befindliche Hydroxylgruppe in die Nähe der an III befindlichen gebracht. Dasselbe kann

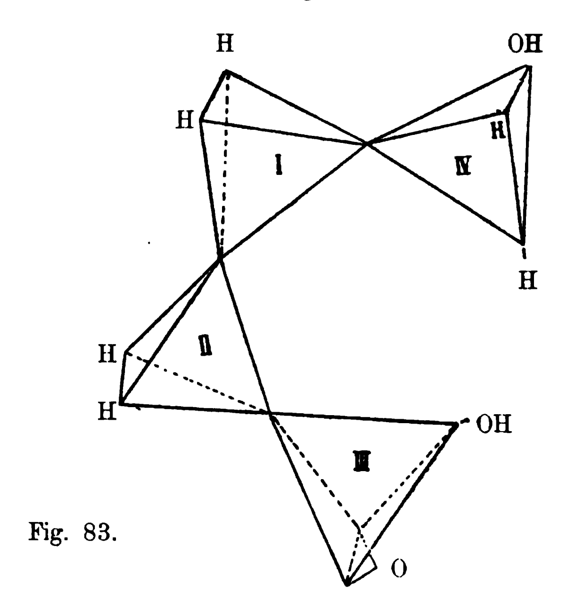


Fig. 83.

aber auch eintreten, wenn in I sich ein negatives Radikal befindet, welches die Hydroxylgruppe in IV abstösst, wie in der Itamalsäure:

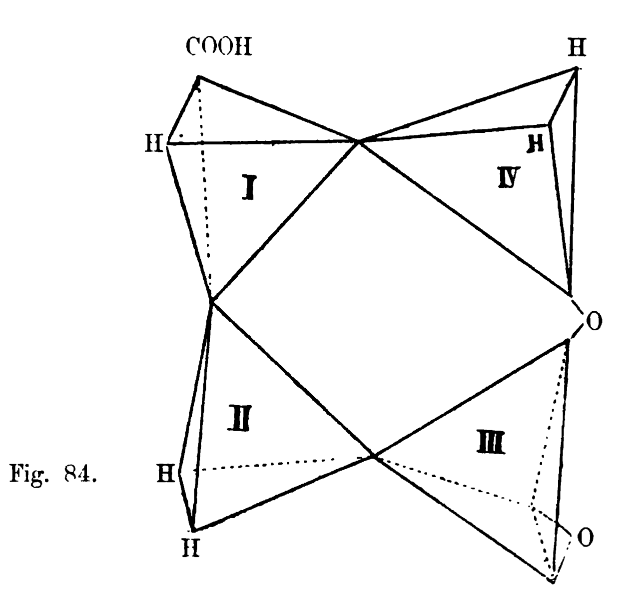


Fig. 84.

Die **Anhydridbildung** bei der Bernsteinsäure muss durch Wärmestösse herbeigeführt werden, da die der Anhydridbildung günstige Konfiguration (Fig. 85 = Fig. 86.)

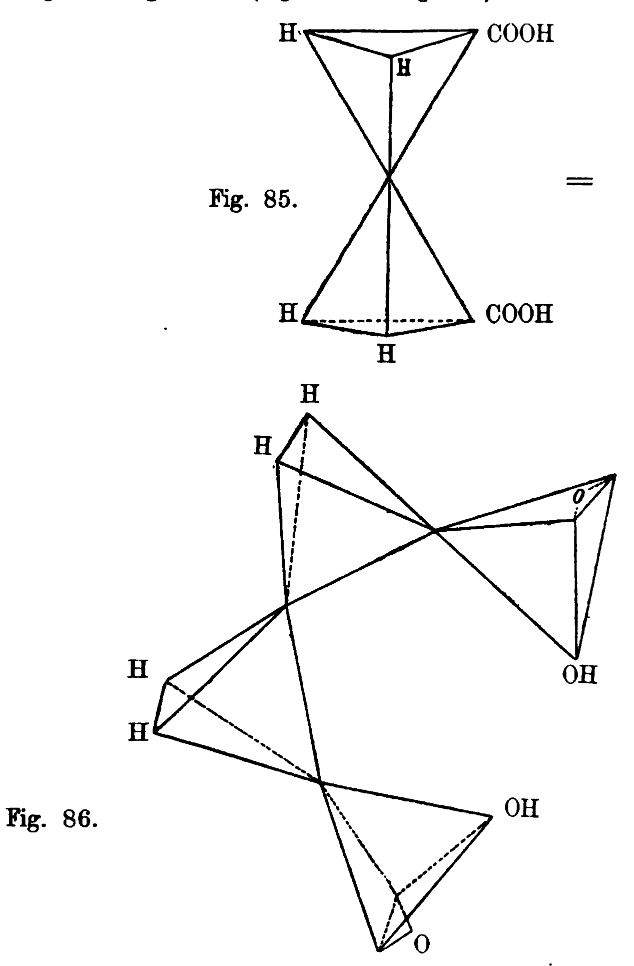


Fig. 85.

Fig. 86.

nicht die bevorzugte ist. Es kehren daher die beiden Systeme, wenn die Schliessung des Ringes durch Hydratbildung wieder aufgehoben wird, in die bevorzugte Lage (Fig. 87) zurück.

3. Die **δ-Laktone** werden durch folgendes Symbol (Fig. 88) veranschaulicht.

Unter der Voraussetzung, dass die vier Bindestellen gegen den Mittelpunkt des Kohlenstoffatoms gleichwertige Lage besitzen, befinden

sich die gemeinsamen Bindestellen sämtlicher und die für die Laktonbildung in Betracht kommenden korrespondierenden der endständigen

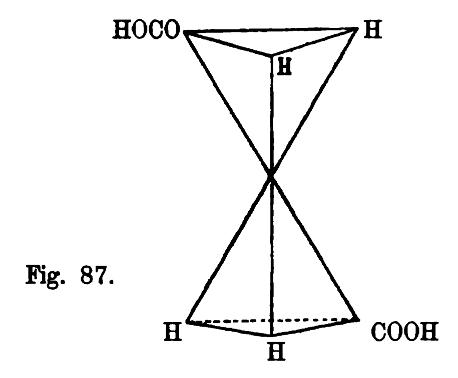


Fig. 87.

Kohlenstoffatome auf einem Kreise, dessen Radius sich zur Entfernung einer Bindestelle vom Mittelpunkt (C_I : d) verhält wie 1,414 : 1. Die

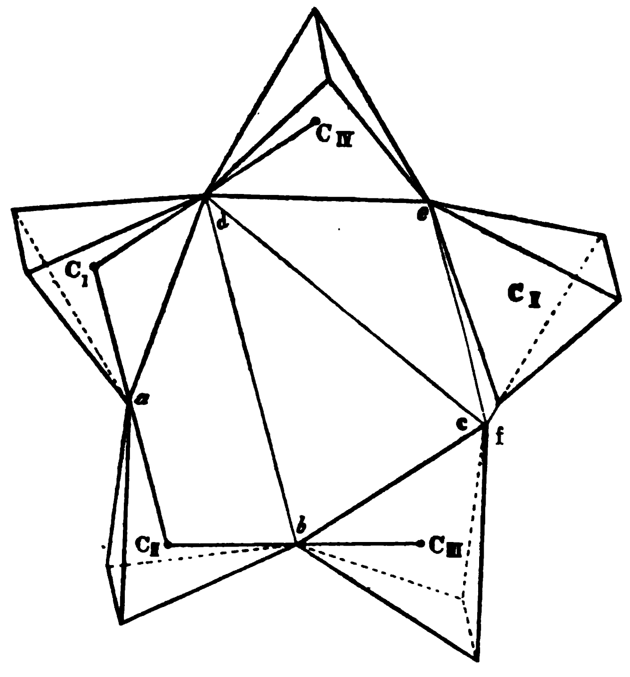


Fig. 88.

übrigen in Betracht kommenden Abstände haben dann folgende relative Werte:

Entfernung der	z. B. Linie	A	B	C	D
Bindestellen vom Mittelpunkte des Kohlenstoffatoms	C_I.a	1.000	0.612	0.500	0.375
Bindestellen des einfachen Systems .	a.b.	1.633	1.000	0.817	0.612
Mittelpunkte zweier Kohlenstoffatome .	$C_I.C_{II}$	2.000	1.225	1.000	0.705
Korrespondierende Bindestellen d. Doppelsystems	b.d	2.667	1.633	1.333	1.000
Korrespondierende Bindestellen des dreifachen Systems.	c.d	2.724	1.661	1.361	1.022
Korrespondierende Bindestellen des vierfachen Systems	c.e	1.779	1.089	0.890	0.667
Korrespondierende Bindestellen des fünffachen Systems	c.f	0.181	0.111	0.091	0.068

«Die betreffenden Bindestellen rücken sich bei dem fünffachen Systeme allerdings so nahe, dass ein mit beiden vereinigtes Sauerstoffatom in dem Zwischenraume c f keinen Platz haben wird. Die Entfernung der Bindestellen der Kohlenstoffatome vom Mittelpunkt ist in den Konstruktionen der Abbildungen nämlich nicht als Entfernung der Mittelpunkte der an dieselben angelagerten Atome, sondern als Entfernung der Begrenzungsfläche der Kohlenstoffatome gedacht. Der wirkliche Abstand der Mittelpunkte zweier direkt mit einander verbundener Kohlenstoffatome ist demnach doppelt so gross (C_I C_{II}). Wenn auch die Grössen der Elementaratome nicht alle gleich sein werden, so dürften sie, namentlich diejenigen des Kohlenstoffs und Sauerstoffs, doch nicht in dem Grade von einander verschieden sein, wie c f von b c. Es folgt daraus, dass die Lage der fünf Kohlenstoffatome eines δ-Laktones nicht die in Fig. 88 dargestellte bleiben kann, sondern, dass sich durch Eintritt von O zwischen die Bindestellen c und f entweder der Kreis gewaltsam erweitert, oder die Bindestellen a, b, c, d und f aus der Ebene des Kreises nach teilweise entgegengesetzten Richtungen heraustreten. Bei der Bildung der γ-Laktone würde diese von Spannungszuständen innerhalb der Molekel begleitete Vergrösserung der die Bindestellen verbindenden Kurve nicht erfolgen. Da der Zwischenraum c e, in welchen das Sauerstoffatom einzutreten hat, nur um ein geringes grösser ist als derjenige der Bindestellen des einfachen Systems, so würde nur eine Verengerung, aber nur eine verhältnismässig geringe, des Ringes die Folge sein.»

«Mit diesen Verhältnissen hängt vielleicht die Erscheinung zu-

sammen, dass die vollkommene Ueberführung der δ-Oxyfettsäuren in δ-Laktone wesentlich schwieriger, als jene von γ-Oxysäuren in γ-Laktone vor sich geht.[1])

4. Das abweichende Verhalten der β-Hydroxysäuren.

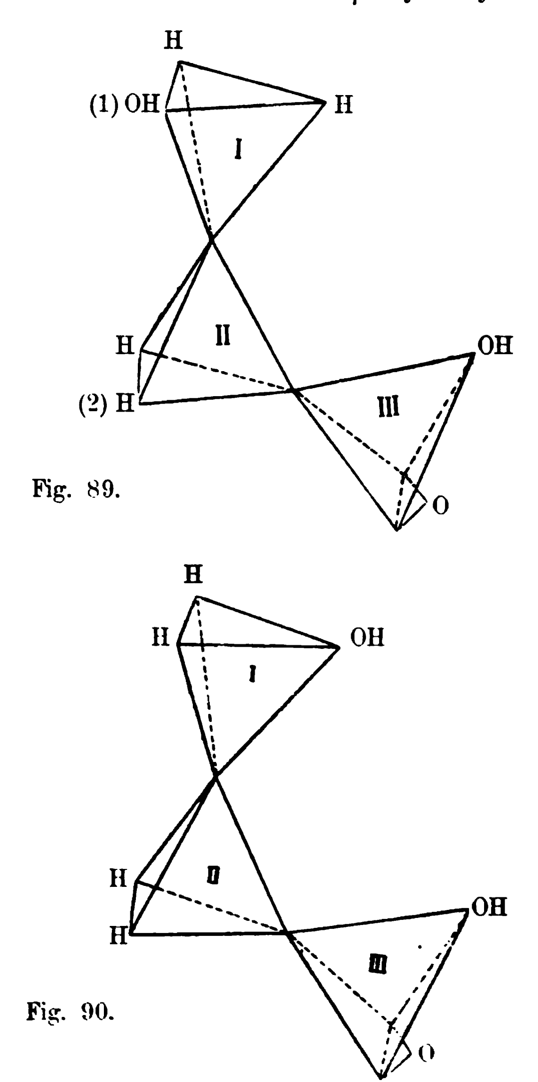


Fig. 89.

Fig. 90.

[1]) Annal. der Chemie 216, 135.

Ersteres System (Fig. 89) stellt die bevorzugtere Konfiguration, das letztere (Fig. 90) die unter dem Einfluss der Wärmestösse herbeigeführte Konfiguration der β-Milchsäure dar. In derselben beträgt die Entfernung der Hydroxylbindestellen 1,022, wenn die Entfernung der Hydroxylbindestelle (1) vom Wasserstoff (2) der Konfiguration Figur 89 gleich 1 gesetzt wird. Der laktonartigen Ringschliessung wirkt entgegen, dass mit der Zwischenlagerung eines mit beiden Systemen verbundenen Sauerstoffatoms eine beträchtliche Verengung des Ringes und damit der Stabilität der Molekel hinderliche Spannungszustände sich einstellen müssen. Dagegen wird der Austritt von Wasser und die Bildung von

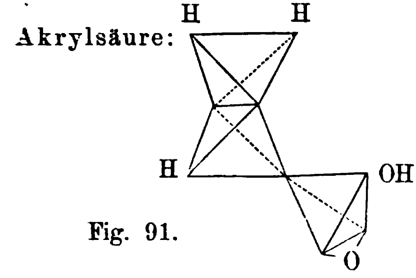


Fig. 91.

begünstigt durch die «Lockerung der Bindungsintensität der in der α-Stellung zum Carboxyl befindlichen Wasserstoffatome.»

5. Die α-Oxysäuren können aus den eben entwickelten Ursachen keine laktonartigen Ringe schliessen. Hier würden beim analogen Ringschluss noch stärkere Neigungen der Axen, Ablenkung der Bindungsrichtungen und innermolekulare Spannungen eintreten. «Der laktidartigen Veresterung zwischen zwei und mehreren Molekeln dagegen steht ebensowenig etwas im Wege, wie der Esterbildung zwischen getrennten Säuren und Alkoholmolekeln überhaupt.»

Zum Schluss bespricht *Wislicenus* die *Baeyer*'sche Spannungstheorie und führt hierzu an, dass dieser Begriff einer Erweiterung bedürfe. Zwangsweise Aenderungen der Anziehungsrichtungen werden sich schon für ein einziges Kohlenstoffatom ergeben, wenn dasselbe Radikale von zweierlei Art enthält. Die Uebereinstimmung der vier Bindestellenlagen mit den Ecken des einer Kugel eingeschriebenen regulären Tetraëders wird nur dann möglich sein, wenn die vier angelagerten einfachen oder zusammengesetzten Radikale vollkommen gleichartig und die chemischen Anziehungen, welche sie auf einander ausüben, alle gleich gross sind.

Im Falle a.a.a.b dagegen werden, wenn Affinität $b:a > a:a$ ist, die Ecken einer stumpfen, wenn $b:a < a:a$ die einer spitzen gleichschenkligen dreiseitigen Pyramide als die Bindestellenlagen anzusehen sein.

Bei a a und b b werden die Bindestellen wie die Ecken eines quadratischen Sphenoïdes zu einander liegen, wenn Affinität a : a = Affinität b : b und Affinität a : b $\geqq$ Affinität a : a oder Affinität b : b ist.

Jedes andere Verhältnis der Affinitätsgrössen, wie auch jede Steigerung der Anzahl der Arten von gebundenen Atomen muss Lagen herbeiführen, welche sich um so mehr von der Gestalt des regulären Tetraëders entfernen, je mannigfaltiger die Verhältnisse zwischen den Grössen der Anziehung jedes der Atome zu jedem anderen werden. Mit jeder solchen Aenderung der Bindestellenlage muss aber eine Abweichung der Anziehungsrichtungen gegen den Mittelpunkt der Kohlenstoffatome von der normalen regulären und damit nicht nur eine Aenderung der Gestalt des Systems, sondern auch der Eintritt von Spannungszuständen verbunden sein.»

Der im Jahre 1889 erschienene zweite Abdruck der eben besprochenen Schrift ist ein unveränderter. Aus den demselben beigegebenen Nachträgen sei hervorgehoben, dass «die Konfiguration der Molekel von entscheidendem Einfluss auf die Krystallform der chemischen Körper sein wird. Man sollte schliessen, dass die Verbindungen des Kohlenstoffatomes mit vier gleichartigen Elementaratomen regulär krystallisieren müssen. In der That giebt *Gustavson*[1]) an, dass Kohlenstofftetrajodid in regulären Oktaëdern krystallisiert. Kohlenstofftetrabromid soll nach *Bolas* und *Groves*[2]) in glänzenden Tafeln krystallisieren, die allerdings noch nicht gemessen sind. —

Da auch in dem Falle

```
a—C—a
  ‖
b—C—b
```

axiale Symmetrie angenommen werden kann, so soll fortan nur noch der Ausdruck: «zentrischsymmetrisch» benützt werden.

Die Theorie von *Wislicenus* hat namentlich von zwei Seiten sehr bald Widerspruch erfahren.

Wir wollen zunächst die von *Lossen*[3]) aufgeworfene Frage und ihre Beantwortung durch *Wislicenus*[4]) besprechen.

Lossen meint, dass die Ausführungen *van't Hoff*'s in Bezug auf einfache Bindung mit der Annahme, die Atome seien materielle Punkte, vereinbar seien. In der folgenden Figur (92) bezeichnen die Endpunkte der punktierten Linien die Lage der Atome im Raum, die

[1]) Ann. der Chemie 172, 175.

[2]) l. c. 156, 64, vgl. hierüber den speziellen Teil dieses Buches.

[3]) Berl. Ber. XX 3306.

[4]) Berl. Ber. XXI 581.

Verbindungslinien derselben die Richtung, in welcher die Kraft, welche die Atome miteinander vereinigt, wirkt; diese Richtung ist ausschliesslich abhängig von der Lage der Atome.

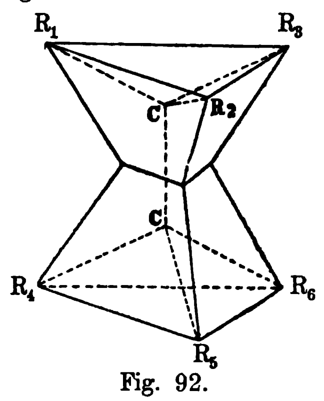


Fig. 92.

Die Ansicht *van't Hoff*'s dagegen, dass bei doppelter Bindung die Drehung der beiden Systeme um eine beide Kohlenstoffatome verbindende Gerade nicht mehr ausführbar sei, könne nicht mit der Annahme der Atome als materieller Punkte vereinigt werden. Muss daher die Drehbarkeit auch in diesem Falle zugegeben werden, so fällt die Ableitung von Isomeren weg. In dieser Annahme *van't Hoff*'s ist also den Affinitätseinheiten eine selbständige Lage im Raum gegeben. Dann aber müssen die mehrwertigen Atome überhaupt keine materiellen Punkte mehr sein, sondern es müssen an ihnen Teile unterschieden werden, von welchen die Wirkung auf andere Atome ausgeht. *Lossen* fordert daher, dass die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten im Raume zunächst erledigt werde.

In der Beantwortung dieser Frage sagt *Wislicenus,* dass man nicht umhin könne, die Atome sich als räumliche Gebilde vorzustellen und den Sitz der chemischen Wirkungseinheiten bei den mehrwertigen Elementaratomen in verschiedenen Gegenden dieser räumlichen Gebilde zu suchen.

Wislicenus meint ferner, dass die Mehrzahl der an dieser Frage Interesse nehmenden Chemiker die Anschauung teile, die sogenannten Elementaratome seien aus Urelementaratomen zusammengesetzte Gruppen. Unsere heutigen Vorstellungen über Gestalt der Atome und die Lage ihrer chemischen Wirkungszonen können nur noch sehr unbestimmte sein. Schliesslich meint *Wislicenus,* dass nicht vor, sondern erst nach Feststellung der räumlichen Lage der Elementaratome in den Molekeln ihrer Verbindungen sich die Frage nach der Lage der Affinitätseinheiten in den räumlichen Gebilden der Elementaratome mit Aussicht auf Erfolg in Angriff nehmen lasse.

Die Kritik, welche *A. Michael*[1]) an der *Wislicenus*'schen Abhandlung übt, soll nach seiner Meinung nachweisen, dass die von *Wislicenus* behauptete Uebereinstimmung zwischen Theorie und Praxis nur eine scheinbare ist, da sie teils von unberechtigten Annahmen, teils von einseitigen Deutungen und von dem Uebergehen einer grossen Anzahl von Thatsachen abhängig sei. Wir werden im speziellen Teil Gelegenheit haben, bei den einzelnen Verbindungen die Deutungen von *A. Michael* denen von *Wislicenus* gegenüberzustellen.

Im Allgemeinen findet es *Michael*[2]) bedenklich, eine Hypothese als berechtigt anzuerkennen, nach welcher «die mit den grösseren Affinitäten auf einander wirkenden Elementaratome sich einander möglichst nähern», wenn schon eine Temperaturerhöhung um wenige Grade ausreicht, um totale Umkehrung dieser Verhältnisse und noch dazu intramolekularen Platzwechsel zu bewirken.

Nach *Wislicenus* sollen «in einem Molekularaggregate bei genügend hoher Temperatur immer Konfigurationen vorkommen, welche der grössten Anziehung nicht entsprechen. Nach *Michael* ist bei manchen Umlagerungen dieser Satz bestätigt, bei anderen aber das gerade Gegenteil der Fall.

Ferner findet *Michael* die Beständigkeit der Salze der α-Halogensäuren im Gegensatz zu denen der β-Säuren nicht im Einklang mit der *Wislicenus*'schen Annahme, dass, wenn die Entfernung von Brom und Natroxyl in ersteren 1 beträgt, sie bei den β-Säuren 1,023 sei.

Schliesslich sagt *Michael*, dass durch Umkehrung der *Wislicenus*'schen Hypothese die «Verwirrung» auch nicht vermieden wird, und dass mithin auch die *van't Hoff*'schen Hypothesen, so weit diese sich auf die räumliche Lagerung der Atome in der Molekel beziehen, ebenfalls aufgegeben werden müssen.

Von dieser Zeit an wurde die Zahl der Chemiker, welche sich mit zielbewussten stereochemischen Forschungen beschäftigten, von Jahr zu Jahr grösser. Wohl war auch vor dieser Zeit schon ein recht beträchtliches Experimentalmaterial angehäuft worden, welches zu stereochemischen Deduktionen benützbar erschien, wie namentlich *van't Hoff* in der gleich zu erwähnenden Schrift zeigt. Aber die beobachteten Thatsachen waren nicht von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus geordnet worden. Zahlreiche Isomeriefälle — «abnorme Isomerieen» — mussten nun auf's neue hervorgesucht werden und insbesondere ergab sich die Forderung, nunmehr die Grenzen festzu-

[1]) J. f. pr. Chemie, 38, 6.
[2]) l. c. p. 14.

stellen, bis zu welcher die aus den *Le Bel—van't Hoff*'schen Hypothesen abgeleiteten Voraussagungen von Isomeren sich bewahrheiten würden — genau so wie man sich früher der Aufgabe hingegeben hatte, zu erforschen, ob alle von der Strukturtheorie verlangten Kombinationsmöglichkeiten faktisch existierten.

Die zweite Ausgabe der «Chemie dans l'espace» liess *J. H. van't Hoff* im Jahre 1887 unter dem Titel: «Dix Années dans l'histoire d'une Theorie» erscheinen.[1])

Diese Abhandlung setzt zunächst die ursprünglichen Ideen auseinander, indem sowohl aus *Le Bel*'s Mitteilung in den Bull. de la soc. chimique (Nov. 1874), als aus der ersten *van't Hoff*'schen Broschüre (Sept. 1874) das Hauptsächlichste mitgeteilt wird. So weit hierbei das Zirkularpolarisationsvermögen in Betracht kommt, haben wir die betreffenden Betrachtungen bei diesem Kapitel berücksichtigt. In Bezug auf die allgemeinen stereochemischen Verhältnisse und die Zahl der zu erwartenden Isomeren ist Folgendes hier zu erwähnen, beziehungsweise als Erweiterung zu den oben referierten Erörterungen der *Herrmann*'schen Bearbeitung nachzutragen.

Die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome wird p. 52 folgendermassen veranschaulicht: die Kohlenstoffatome nehmen je ein Zentrum und eine Ecke (des anderen Tetraëders) ein.

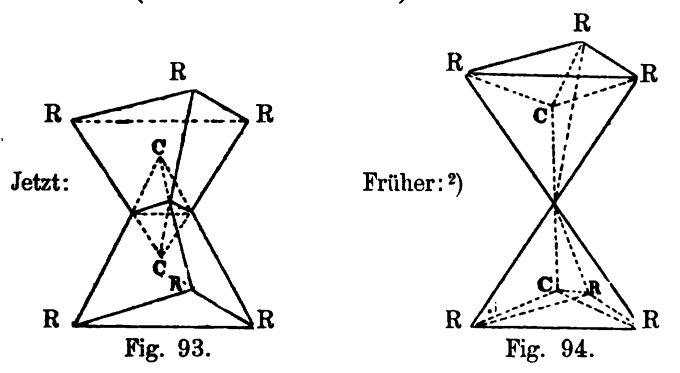


Fig. 93. Fig. 94.

Als Gleichgewichtslage wird die in der Figur 93 gezeichnete gedacht, so dass die angelagerten Radikale an den Ecken eines gleichseitigen dreiflächigen Prismas sitzen.

---

[1]) Rotterdam, *P. M. Bazendijk.*

[2]) s. o. p. 28.

Die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome werden folgendermassen mit den angelagerten Radikalen dargestellt:

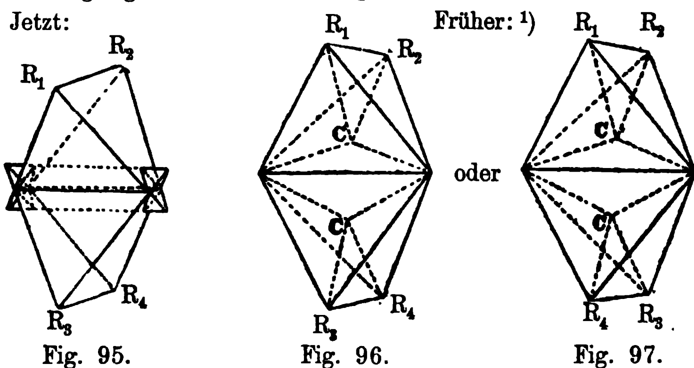


Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97.

Bei diesen Gebilden fehlt die Disymmetrie und der Enantiomorphismus. Die Isomeren werden also optisch inaktiv sein, sich dagegen im Gegensatz zu den aus der Asymmetrie des Kohlenstoffs abgeleiteten von einander unterscheiden: im Schmelzpunkt, im spezifischen Gewicht, in der Krystallform, in der Löslichkeit, in der Beständigkeit, in der Bildungswärme u. s. w.

In Bezug auf das Benzol meint *van't Hoff*, dass seine Theorie dem *Kekulé*'schen Sechseck den Vorzug geben müsse vor der Annahme der Gruppierung nach drei Dimensionen, wie sie beispielsweise die sog. Prismenformel darstellt. Nur bei der ersteren Annahme schliessen sechs angelagerte Atome oder Gruppen die Disymmetrie der Molekel und damit die optische Aktivität aus.

Bei der Prismenformel dagegen tritt schon, wenn zwei diagonal liegende Wasserstoffatome ersetzt werden, Disymmetrie auf, dann müssten aber die Orthoderivate, von denen uns ja manche die Natur bietet, aktiv sein, und das ist nicht der Fall.

Aus den gleichen Gründen muss auch das Pyridin symmetrisch gebaut sein. In Bezug auf die Möglichkeit des «Ringschlusses» werden folgende Zahlen gegeben: $\mathrm{Sin}\ 2A : \mathrm{Sin}\ 3A : \mathrm{Sin}\ 4A : \mathrm{Sin}\ 5A = 1 : 1{,}02 : 0{,}67 : 0{,}07$.

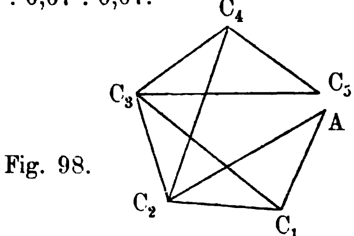


Fig. 98.

[1]) s. o. p. 31.

Ferner wird zur Ergänzung der *Baeyer*'schen Angaben noch folgende Zusammenstellung gebracht:

Formel	Winkelsumme	Winkelraum im Vieleck	Differenz
$(CH)_4$	$4 \times 125 = 500^0$	360^0	140^0
$(CH)_4CH_2$	$4 \times 125 + 109 = 609^0$	540^0	69^0
$(CH)_6$	$6 \times 125 = 750^0$	720^0	30^0
$(CH)_6CH_2$	$6 \times 125 + 109 = 859^0$	900^0	-41^0
$(CH)_8$	$8 \times 125 = 1000^0$	1080^0	-80^0

Hieraus ist zu ersehen, dass im Benzol die grösste Annäherung vorhanden ist.

Da diese Ausgabe der *van't Hoff*'schen Schrift im Buchhandel vergriffen ist, soll hier noch eine nähere Inhaltsangabe der einzelnen Kapitel folgen:

stellung. Asymmetrie des einen Kohlenstoffatoms. Asymmetrie mehrerer Kohlenstoffatome. Einfluss der Symmetrie. Nicht spaltbare inaktive Modifikationen.

II. Prüfung der Hypothese: Symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Kompliziertere Fälle.

Dritter Teil. Spaltung von zusammengesetzten inaktiven Körpern. Uebersicht der Methoden: Spaltung durch Organismen, Spaltung durch andere optisch aktive Verbindungen, Spaltung durch chemische Mittel.

Vierter Teil. Ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.

I. Grundgedanke. Historisches. Gegenseitige Lage der Gruppen an doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Graphische Vorstellung. Voraussichtliche Existenz von Isomerieen.

II. Prüfung der Hypothese.
Allgemeiner Charakter der bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen vorauszusehenden Isomerieen. Unerklärbare Isomeriefälle der allgemeinen Formel $CR_1R_2 \cdot CR_3R_4$.
A. Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.
B. Einbasische ungesättigte Säuren.
C. Zweibasische ungesättigte Säuren; aromatische Reihe.

Fünfter Teil. Weitere Entwickelung der Theorie.

I. Additionsvorgänge bei ungesättigten Körpern. Allgemeines Prinzip. Auflösung der dreifachen Bindung zur zweifachen, der zweifachen zur einfachen. Umgekehrte Erscheinung. Möglichkeit intramolekularer Umlagerungen.

II. Gegenseitiger Einfluss der mit dem Kohlenstoff verbundenen Gruppen auf einander. Ueber die mögliche gegenseitige Lagerung der sechs an zwei Kohlenstoffatomen mit einfacher Bindung befindlichen Gruppen zu einander. Relative Stabilität von zwei isomeren Verbindungen des Typus $C(R_1R_2)C(R_3R_4)$ und $C(R_1R_2)C(R_4R_3)$; ihre verschiedene Befähigung zu besonderen Umwandlungen.

III. Umwandlung von ungesättigten Isomeren bei Anwesenheit leicht addierbarer Körper. Additionsfähigkeit bei ungesättigten Isomeren von geringerer Stabilität. Umwandlung ungesättigter Isomeren durch Anlagerung von Brom und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure. Bildung und Umwandlung von Fumar- und Maleïnsäure. Beobachtete Umwandlungen bei anderen Verbindungen.

Anhang: geschlossene Kohlenstoffketten.

C. Willgerodt veröffentlichte im Jahre 1888[1]) eine Ueberlegung über die stereochemischen Verhältnisse in den Stickstoffverbindungen, veranlasst durch die Möglichkeit, dass zwei symmetrische a-m-Dinitrophenylphenylhydrazine existieren können.

«Nimmt man an, dass das Stickstoffatom inmitten eines Doppeltetraëders ruht, und dass seine in den Verbindungen stets zur Geltung kommenden drei Hauptaffinitäten nach den Ecken des gleichseitigen Dreiecks gerichtet sind, in dem die beiden Tetraëder zusammenstossen, während die beiden Nebenaffinitäten, wie sie z. B. zur Bildung des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge dienen, nach den beiden übrig bleibenden Ecken hin functionieren, so lassen sich die angedeuteten Isomeriefälle des Phenylhydrazins ganz einfach erklären.»

Es werden für Stickstoff, Ammoniak und Salmiak die folgenden Bilder aufgestellt:

Stickstoff. Ammoniak. Salmiak.

Fig. 99. Fig. 100. Fig. 101.

Der dreiwertige Stickstoff soll dagegen der Einfachheit wegen durch folgendes Symbol charakterisiert werden:

Fig. 102.

Hiernach erscheinen folgende Symbole für

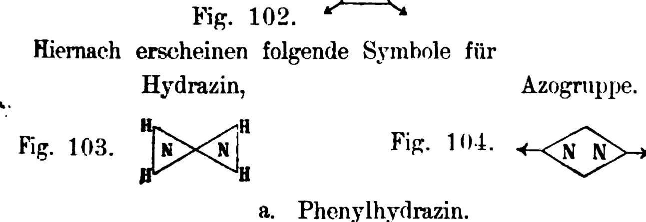


Fig. 103. Fig. 104.

a. Phenylhydrazin.

gleichseitig diagonal

symmetrisch: asymmetrisch:

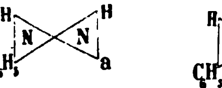


Fig. 105. Fig. 106. Fig. 107.

[1]) Journ. f. pr. Chemie 37, 450.

Der Uebergang der beiden symmetrischen Konfigurationen in dasselbe Dinitroazobenzol erscheint dann durch folgende Symbole erklärt:

I.

H　　H

N N

C_6H_5　$C_6H_3(NO_2)_2$

Fig. 108.

II

H　$C_6H_3(NO_2)_2$

N N

C_6H_5　H

Fig. 109.

C_6H_5 N N $C_6H_3(NO_2)_2$ = C_6H_5 N N $C_6H_3(NO_2)_2$

Fig. 110. Fig. 111.

Die vorstehenden Betrachtungen *Willgerodt's* haben späterhin von Seite der mit der Stereochemie des Stickstoffs sich beschäftigenden Chemiker keine weitere Berücksichtigung gefunden. *Willgerodt* selbst nahm später (s. u.) noch einmal eine Gelegenheit wahr, eine weitere Umbildung seiner Ansichten mitzuteilen, aber eine Uebertragung derselben auf dass Experimentalfeld hat bis jetzt nicht stattgefunden, so dass also die aus seiner Annahme gezogenen Schlüsse noch der experimentellen Verifikationen harren.

Das Jahr 1888 brachte ferner die erste Abhandlung von *Adolf Baeyer*[1]) über die Konstitution der Benzole.

Adolf Baeyer äussert sich zunächst über die von *Kekulé* im Jahre 1866 aufgestellte Benzolformel:[2])



Fig. 112. Fig. 113.

[1]) Ann. d. Ch. 245, 103.

[2]) l. c. 137, 158.

in welcher nach *Kekulé's* Ansicht ein völlig symmetrischer Ring vorliegt, in dem die sechs Wasserstoffatome nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt sind, sondern auch im Atomsystem (Molekel) völlig analoge Plätze einnehmen. *Baeyer* meint nun, dass die Schwierigkeit, die so hervortretende Dreiwertigkeit des Kohlenstoffatoms zu erklären, *Kekulé* veranlasst hätte, die Formel später unberücksichtigt zu lassen, dass aber die «immer mehr sich einbürgernde Anwendung räumlicher und mechanischer Vorstellungen ein Mittel zur Beseitigung dieser Schwierigkeit an die Hand gebe.»

Die obige Formel (Fig. 112) erscheint, mit Hülfe der *Kekulé*'schen Modelle dargestellt, folgendermassen: (Fig. 114.)

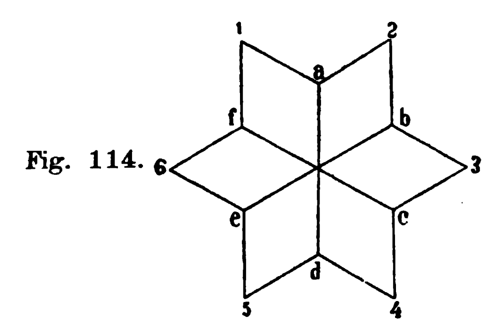


Fig. 114.

a, b, c, d, e, f: die 6 Kohlenstoffatome; die drei von jedem ausstrahlenden Linien: die drei Valenzen; die vierte steht senkrecht auf der Ebene der Zeichnung und ist nicht angegeben. Die peripherischen Bindungen werden repräsentiert durch die Linie: f1, a1, u. s. w. Die Axen dieser Valenzen bilden einen Winkel von 60° miteinander, infolgedessen eine Spannung vorhanden sein wird, die ungefähr die Hälfte der Spannung bei der doppelten Bindung beträgt, da bei dieser vier Achsen um nahezu denselben Betrag von ihrer Richtung abgelenkt werden. Die von den Kohlenstoffatomen nach dem Mittelpunkt zu gehenden Linien bedeuten die zentralen Valenzen, welche sich im Zustand der Passivität befinden.

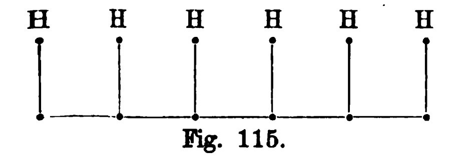


Fig. 115.

Fig. 115 stellt das Modell von der Seite aus gesehen dar.

Betrachtet man das Modell des Benzols in mechanischer Beziehung, so findet man durch dasselbe zwei Gruppen von Kräften ausgedrückt, welche im entgegengesetzten Sinne wirken, nämlich einerseits die zentralen Valenzen, welche die Atome dem Mittelpunkt zu nähern suchen, und andererseits die peripheren, welche infolge der Spannung eine Erweiterung des Ringes und damit eine Entfernung der Atome vom Mittelpunkt zu bewirken trachten. Im Benzol halten sich diese Kräfte das Gleichgewicht, sowie aber bei der Reduktion zwei zentrale Valenzen mit Wasserstoff in Verbindung treten, äussert sich die in den peripheren Valenzen vorhandene Spannkraft, wodurch der Ring erweitert wird, während zugleich die vier übrigen Valenzen, welche sich nicht mehr «im Benzolzustand» befinden, zu zwei doppelten Bindungen zusammentreten.»

Hieraus soll es sich erklären, dass die Di- und Tetrahydroterephtalsäure den Charakter ungesättigter Fettsäuren an sich tragen.

Der Grund, weshalb die «zentralen Valenzen» passiv sind, lässt sich nach *Baeyer* bei dem dermaligen Zustand unserer Kenntnisse nicht angeben. Es muss dahin gestellt bleiben, ob derselbe auf der geometrischen Gestaltung, welche ein Eindringen fremder Atome in das Innere nicht gestattet, oder auf einer besonders dichten Beschaffenheit des Aethers im Mittelpunkte des Ringes beruht.

Die Ableitung des Begriffes der «relativen Asymmetrie» sucht *Baeyer* folgendermassen zu veranschaulichen:

In den Formeln Fig. 117 und 119 sind die beiden mit Carboxyl verbundenen Kohlenstoffatome asymmetrisch, was man erkennt, wenn man sich den Körper des Beobachters in der Contour des Ringes liegend, die Füsse bei 1, den Kopf bei 2 und das Gesicht dem Mittelpunkt abgewendet denkt. Schwimmt derselbe nun in dieser Stellung in der Contour weiter, bis sein Kopf bei 4 angelangt ist, so erblickt er das Carboxyl in Fig. 117 unten und zur rechten in Fig. 119 oben und zur linken Hand, das H(4) dagegen in Fig. 117 zur linken, in Fig. 119 zur rechten. Verlässt der Beobachter dagegen 1 in derselben Stellung, aber den Kopf bei 6, so erblickt er, bei 4 angelangt, COOH in Fig. 117 links, in Fig. 119 rechts und H(4) in Fig. 117 rechts, in Fig. 119 links, also umgekehrt. Diese sich so ergebende Asymmetrie ist eine andere als die in offenen Ketten. Während z. B. bei der Weinsäure, wenn nur an einem der asymmetrischen Kohlenstoffatome die Carboxylgruppe durch H ersetzt wird, das andere asymmetrische Kohlenstoffatom asymmetrisch bleibt, verlieren hier, im Ring, beide COOH bindenden Kohlenstoffatome die Asymmetrie, sobald nur an einem für COOH Wasserstoff eintritt. Es folgt sodann eine Ableitung der bei den Hexahydroterephtalsäuren beobachteten geometrischen Isomerie auf Grund der «relativen Asymmetrie», welche mit der der Fumar- und Maleïnsäure verglichen wird:

Maleïnsäure

CO_2H H

CO_2H H

Fig. 116.

CO_2H H

Fig. 117.

Fumarsäure

CO_2H H

H CO_2H

Fig. 118.

CO_2H H

H CO_2H

Fig. 119.

Den Uebergang der Isomeren erklärt *Baeyer* folgendermassen:

«Die Beständigkeit der Gruppierung der vier mit einem Kohlenstoffatom verbundenen Atome, welche die Existenz von geometrisch-isomeren Verbindungen möglich macht, hört bekanntlich in der Wärme auf. Dasselbe findet nun auch bei jedem chemischen Eingriff statt, welcher an dem asymmetrischen Kohlenstoff selbst vor sich geht. Infolgedessen gruppieren sich die mit dem asymmetrischen Kohlenstoff verbundenen Atome jedesmal anders, wenn Brom durch Wasserstoff, oder Wasserstoff durch Brom ersetzt wird. Das Erhitzen mit Salzsäure hat einen ähnlichen Erfolg. Wie viel von der einen oder der anderen geometrischen Form gebildet wird, hängt von den Bedingungen des Versuches ab . . . .»

«Hierdurch erklärt sich der Uebergang der fumaroïden Hexahydroterephtalsäure in die maleïnoïde, sowie der umgekehrte Vorgang, auf das einfachste. Andererseits wird dadurch aber zweifelhaft, ob *Wislicenus* Recht hat, wenn er aus der Bildung von Fumarsäure oder Maleïnsäure auf eine relative Drehung der C-Atome schliesst, da man eben so gut auch annehmen kann, dass durch die Lösung der doppelten Bindung allein schon eine andere geometrische Gruppierung der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente bewirkt wird.»

In Bezug auf die Nomenklatur geometrisch isomerer Substanzen schlägt *Baeyer* vor, alle diese durch das grosse griechische Gamma Γ auszuzeichnen (Δ bedeutet bei ihm die doppelte Bindung).

Durch einen Index soll dann die Art der Isomerie ausgedrückt werden, z. B. die Weinsäure:

$$\Gamma + +$$
$$\Gamma - -$$
$$\Gamma + -$$

für die relative Asymmetrie (ungesättigte Verbindungen und gesättigte Ringe) soll «cis» und «trans» gebraucht werden.

Maleïnsäure: $\Gamma^{\text{cis-cis}}$ oder kürzer Γ^{cis},

Fumarsäure: $\Gamma^{\text{cis-trans}}$.

Ist die geometrische Anordnung nicht bekannt, so tritt α, β etc. an die Stelle von «cis» etc., z. B.:

Γ^{α}, Γ^{β} Dibromid der Tetrahydrosäure.

Zur weiteren Vereinfachung wird für cis der spiritus lenis ’, für trans der spiritus asper ‘ vorgeschlagen.

So wären die geometrisch isomere Hexahydromellitsäure:

$\Gamma^{’’’}$ und $\Gamma^{‘‘’‘}$ u. s. w.

Für die symmetrisch substituierten Dialkylbernsteinsäuren habe ich im selben Jahre[1]) die Vorsilbe «Para» (analog der Traubensäure) und «Anti» in Vorschlag gebracht. Letzterer, bis dahin der Linksweinsäure zugehörige Name wurde gewählt, weil in der betreffenden Konfiguration im einen Tetraëder gerade die entgegengesetzte Reihenfolge der Substituenten, wie im anderen angenommen werden muss.

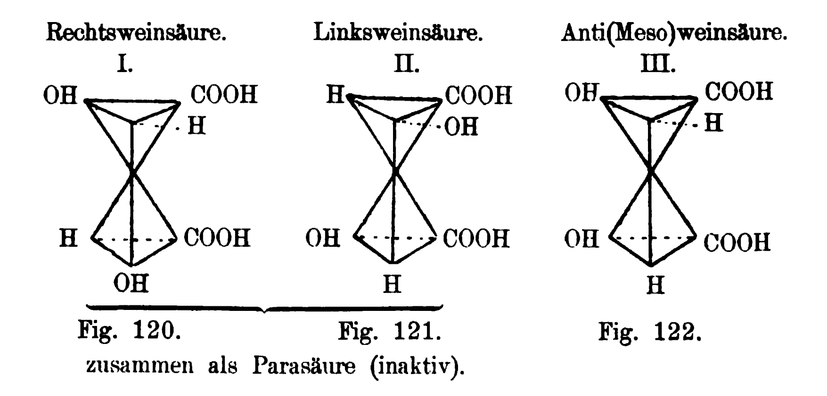


Fig. 120. Fig. 121. Fig. 122.

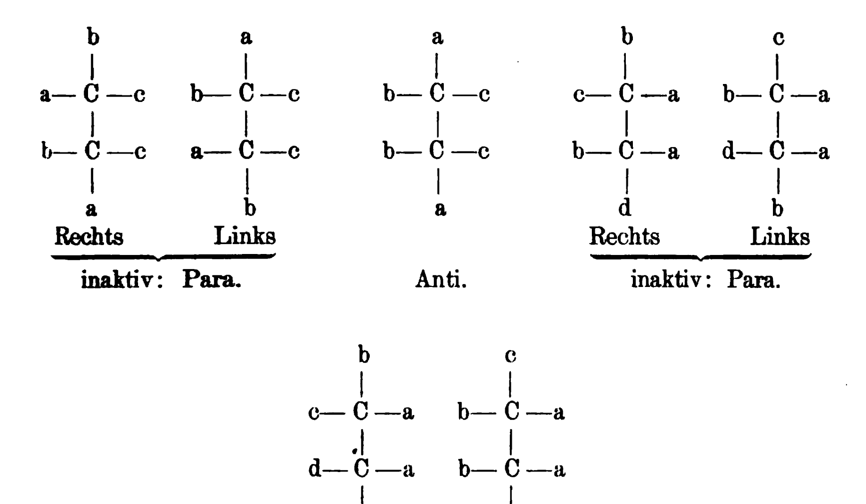
zusammen als Parasäure (inaktiv).

---

1) Berl. Ber. XXI, 2096 und XXII, 1812.

Da die Ausdrücke «Rechts und Links» sich mehr und mehr eingebürgert haben, so ist die Bezeichnung der Linksweinsäure mit «Anti» überflüssig geworden. Dieses Präfixum soll nunmehr aus den oben bezeichneten Gründen auf die «Meso»weinsäure übergehen. Die Bezeichnung aber von solchen Systemen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, in denen ebenfalls die relative Reihenfolge eine entgegengesetzte ist, welche aber nicht durch je 3, sondern nur durch 2 Paare gleicher Reste ausgezeichnet sind, soll fortan durch die Vorsilbe «Meso» erfolgen.

Danach ergiebt sich also für je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome folgende Nomenklatur:



Während also die «Antimodifikation» durch intromolekulare Kompensation inaktiv erscheint, ist bei der «Mesomodifikation» die Inaktivität nur durch die Mischung gleicher Mengen Rechts- und Linkssubstanz zu erklären.

V. Meyer und *E. Riecke* veröffentlichten im Jahre 1888[1]) «Einige Bemerkungen über das Kohlenstoffatom und die Valenz». Dieselben enthalten folgende Sätze:

1. Die 4 Valenzen des Kohlenstoffatomes können aus der regulärtetraëdrischen Richtung, in welcher sie im Grubengas und den Körpern der Formel Ca_4 anzunehmen sind, abgelenkt werden.

2. Für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome giebt es zwei verschiedene Arten der Verkettung: eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet und eine zweite, welche dieselbe ausschliesst. Zu diesen chemischen Erfahrungen kommen physikalische, bei den Erscheinungen der Reibungs- und Berührungs-Elektrizität, der Pyroelektrizität und der elektrolytischen Leitung gemachte, aus denen folgende Vorstellung über die Konstitution des Kohlenstoffatomes abgeleitet wird.

Dasselbe ist umgeben von einer Aetherhülle, welche bei einem isolierten Kohlenstoffatom, wie dieses selbst, kugelförmige Gestalt besitzt; das Atom selbst wird als der Träger der spezifischen Affinitäten betrachtet, die Oberfläche der Hülle als der «Sitz der Valenzen.» Jede Valenz ist bedingt durch das Vorhandensein zweier entgegengesetzter elektrischer Pole, welche in den Endpunkten an einer im Vergleich zum Durchmesser der Aetherhülle kleinen geraden Linie befestigt sind. Ein solches System zweier elektrischer Pole heisst «Doppelpol oder Dipol». Den vier Valenzen des Kohlenstoffatoms entsprechen vier Dipole. Der Mittelpunkt derselben ist gebunden an der Oberfläche der Aetherhülle, in dieser aber frei verschiebbar; die Dipole selbst sind unter dem Einfluss gewisser chemischer Eingriffe frei drehbar um ihre Mittelpunkte.

Es ergeben sich folgende Symbole:

Kohlenstoff.

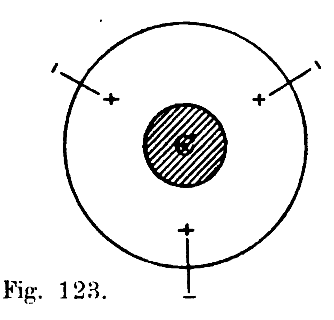


Fig. 123.

[1]) Berl. Ber. XXI, 946 und 1620.

Einfach gebundenes Doppelatom C—C

a) drehbar.

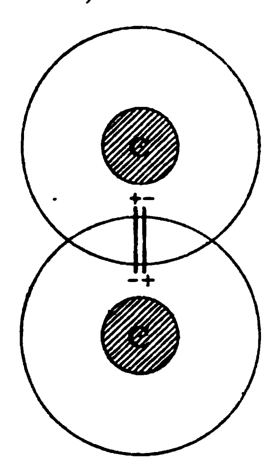


Fig. 124.

b) nicht drehbar.

Fig. 125.

Doppelte Bindung C=C.

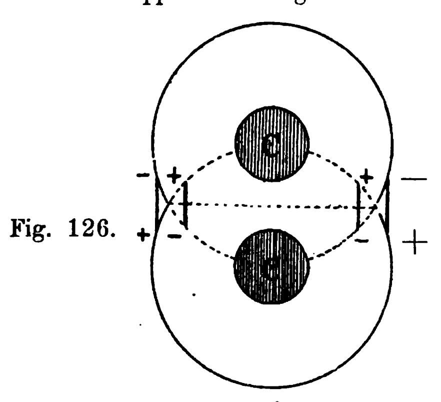


Fig. 126.

Aus der Hypothese soll erklärt werden:

»Wieso die vier Valenzen die regulär-tetraëdrische Stellung aufsuchen;

wieso sie aus dieser abgelenkt werden können;

wieso die Valenzen eines und desselben Kohlenstoffatomes sich nicht mit einander verbinden können, während die verschiedenen Kohlenstoffatomen angehörenden dies vermögen;

wieso die einfache Bindung in zwei Arten — einer stabilen und einer, freie Rotation gestattenden — besteht (die stabile tritt auf, wenn die angelagerten Reste annähernd gleichen Grad von Negativität besitzen);

wieso bei doppelter und dreifacher Bindung die freie Rotation aufgehoben werden muss.» —

Veranlassung zu diesen Betrachtungen waren die kurz zuvor beobachteten Isomeriefälle bei den Oximen, welche aber späterhin von *V. Meyer* eine andere Deutung gefunden haben.

Auf den im Jahre 1889 [1]) mitgeteilten Versuch *Jsaak Ashe*'s, die chemischen Elemente durch physikalische Formen darzustellen, sei der Vollständigkeit wegen hingewiesen. *Ashe* nimmt an, dass alle Elemente aus einem Urelemente (Dimidium, Atomgewicht = 0,5 H) zusammengesetzt seien. Dasselbe besteht aus einer Anzahl von Wirbelringen, die zu einem kreisförmigen Stabe aneinander gereiht sind. Jedes Element lässt sich durch ein System von Tetraëdern, Würfeln u. dgl. darstellen, deren jede Kante ein Dimidium repräsentiert.

G. J. Bush und *J. E. March* [2]) kamen unabhängig von *Willgerodt* zu derselben Ansicht über die Konfiguration der Stickstoffverbindungen. Sie meinen, dass der Stickstoff fünfwertig sei und dass wir es bei den Verbindungen, in denen er dreiwertig auftritt, mit dissoziierten Molekeln zu thun haben, in welchen die zwei Bindungen zu schwach sind, um bei der Beobachtungstemperatur zwei Molekeln zu befähigen, aneinander zu haften.

Im Jahre 1889 erschien ferner die II. Auflage der *Wislicenus*'schen Schrift «über die räumliche Anwendung etc.», deren Inhalt oben referiert ist; die beigefügten Nachträge haben ebenfalls zuvor schon ihre Berücksichtigung gefunden.

Dagegen haben wir noch ausführlicher einer Abhandlung von *A. König* zu gedenken, welche sich betitelt: «Zur Theorie und Geschichte der fünfgliedrigen Kohlenstoffringe». [3])

König hebt hervor, dass ausserordentlich häufig ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die Imidogruppe denselben Platz ausfüllen wie das zweiwertige Radikal Methylen. Er schliesst daraus, dass die Angriffspunkte der beiden Valenzen des Sauerstoff- und Schwefelatomes und der Imidogruppe ungefähr dieselbe Entfernung von einander haben wie diejenige der Methylengruppe.

---

[1]) Chem. News. 60, 235, Ref. Chem. Centralblatt 1890, I, 76.
[2]) Journ. of the chem. society CCCXXIII, 656.
[3]) Inauguraldissertation Leipzig, Bär & Hermann 1889.

$$
\begin{array}{cccccccccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_2 & O & O & S & NH & O & S \\
\mid & \mid & \mid & \| & \| & \| & \| & \| & \| & \| \\
CH & CH & CH & C & C & C & C & C & C & C \\
\| & \| & \| & \| & \| & \| & \| & \| & \| & \| \\
CH_2 & O & S & CH_2 & O & S & S & NH & NH & NC_3H_5
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
CH_3\ CH_3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
\| \\
CH_2
\end{array}
\quad
\begin{array}{c}
CH_3\ CH_3 \\
\diagdown\ \diagup \\
C \\
\| \\
O
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{ccccccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
\mid & \mid & \mid & \mid & \mid & \mid & \mid \\
CNH_2 & CNH_2 & CNH_2 & CNHC_2H_5 & CCl & CCl & CCl \\
\| & \| & \| & \| & \| & \| & \| \\
CH_2 & O & S & NC_2H_5 & CH_2 & O & NH
\end{array}
$$

Denkt man sich die Angriffspunkte der vier Affinitäten des Kohlenstoffatomes in die Ecken eines Tetraëders verlegt, so ergiebt sich die Vorstellung, dass diejenigen des Sauerstoff-, Schwefelatoms und der Imidogruppe in den Endpunkten einer geraden Linie von der durchschnittlichen (da das Tetraëder nicht regulär zu sein braucht) Länge einer solchen Tetraëderkante gelegen sind. *König* meint nun, dass sich diese Vorstellung auch auf die ringförmigen Verbindungen ausdehnen lässt, dass hierbei aus der so häufig beobachteten Existenz von Derivaten der Typen:

$$
\begin{array}{l}
CH = CH \\
\mid \qquad\quad > NH \\
CH = CH
\end{array}
\qquad
\begin{array}{l}
CH = CH \\
\mid \qquad\quad > O \\
CH = CH
\end{array}
\qquad
\begin{array}{l}
CH = CH \\
\mid \qquad\quad > S \\
CH = CH
\end{array}
$$

auf die Beständigkeit der Ringe:

$$
\begin{array}{c}
\begin{array}{l}
CH = CH \\
\mid \qquad\quad > CH_2 \\
CH = CH
\end{array} \\
\text{Pentol}
\end{array}
\quad \text{ferner} \quad
\begin{array}{c}
\begin{array}{l}
CH_2 - CH_2 \\
\mid \qquad\quad > CH_2 \\
CH = CH
\end{array} \\
\text{R-Penten}
\end{array}
\quad \text{und} \quad
\begin{array}{c}
\begin{array}{l}
CH_2 - CH_2 \\
\mid \qquad\quad > CH_2 \\
CH_2 - CH_2
\end{array} \\
\text{Pentamethylen}
\end{array}
$$

geschlossen werden müsse.

Aus den Erörterungen von *v. Baeyer, van't Hoff, Wunderlich* und *Wislicenus* ergeben sich stereochemische und goniometrische Gründe für die Richtigkeit dieser Ansicht. Die Prinzipien der hierbei für den Pentamethylenring in Anwendung gebrachten Rechnung lassen sich aber nicht ohne weiteres benützen, um die Existenzfähigkeit von Ringen, welche doppelte Bindungen enthalten, zu prüfen. Denn hierbei ist auch die Länge der Seite, nicht blos der Nachweis, dass die Winkel in der erforderlichen Anzahl von Graden vorhanden sind, zu berücksichtigen.

Als «Bindungswinkel» des einfachen bezw. Doppelatoms wird der Winkel bezeichnet, welcher durch die Richtungen gebildet wird,

in denen zwei Kohlenstoffatome mit einem dritten oder zwei Atome mit zwei anderen, die unter sich zusammenhängen, verbunden sind.

Für das einfache Kohlenstoffatom sei derselbe mit *Wislicenus* und *v. Baeyer* gleich 109° 28′ 16″ gesetzt (Höhenwinkel des Tetraëders).

Während nun der Bindungswinkel des Doppelatoms nach der von *Wislicenus* adoptierten Anlagerung zweier Tetraëder

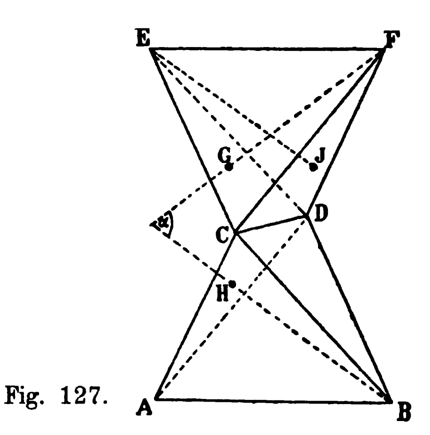


Fig. 127.

70° 31′ 44″ sein müsste, glaubt *König* ihn auf 60° veranschlagen zu sollen. Auf die rechnerischen Gründe soll hier nicht speziell eingegangen werden. Von dem Thatsachenmaterial wird namentlich herangezogen, dass der Winkel von 70° etc. das Dihydrobenzol als beständigsten Ring erscheinen liesse, während der von 60° das Benzol selbst, als keine Spannung aufweisendes Gebilde, als beständigsten sechsgliedrigen Ring voraussehen lässt.

Für die fünfgliedrigen Ringe berechnet *König* folgendes:

Penten: ist a die Entfernung der einfach verbundenen Kohlenstoffatome, so ist die der doppelt gebundenen (b) = 0,7501588 a,

Pentol: b = 0,7670120 a.

Ferner für das

Dihydrobenzol: b = 0, 70719 a,

Tetrahydrobenzol: b = 0, 68792 a.

Es sollen sich demnach die Abstände zweier Kohlenstoffatome bei doppelter und bei einfacher Bindung verhalten wie drei zu vier.

Die Ableitung von geometrisch-isomeren Derivaten des Hydrindens ist im speziellen Teil berücksichtigt.

A. Naumann stellte im Jahre 1890[1]) «Stereochemisch-mechanische Betrachtungen über ein- und mehrfache Bindung der Atome und deren Uebergänge ineinander» an.

Die vier Anziehungsrichtungen des Kohlenstoffatoms werden im Einklang mit *van't Hoff* gegen die vier Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet angenommen. Der Mittelpunkt des Tetraëders fällt mit dem Schwerpunkt des Kohlenstoffatoms zusammen. Die Anziehung kommt nur dann zur vollen Wirkung, wenn die Anziehungsrichtung mit der Verbindungslinie der Schwerpunkte der verbundenen Atome («Schwerpunktslinie») zusammenfällt. Weichen dagegen die Anziehungsrichtungen von der Schwerpunktslinie ab, so kommt nur die in die Richtung der letzteren fallende Komponente der vollen Anziehung zur Wirkung für das Zusammenhalten der Atome. Das Tetraëder wird in allen Fällen als regulär bleibend angenommen.

Wird die Kraft bei einfacher Bindung — 1,0000 gesetzt,
so ist „ „ „ doppelter „ — 0,5774,
„ „ „ dreifacher „ — 0,3333.

Die Gesamtstärke der Anziehung eines Kohlenstoffatomes auf ein anderes ist:

bei einfacher Bindung $1 \cdot 1{,}0000 = 1{,}0000$,
„ doppelter „ $2 \cdot 0{,}5774 = 1{,}1548$,
„ dreifacher „ $3 \cdot 0{,}3333 = 1{,}0000$.

Die Aufhebung der einzelnen Bindungen findet unter folgenden Bedingungen für die Kräftebeträge K statt:

Uebergang der 3fachen Bindung in die 2fache: $K > 0{,}3333$,
„ „ 2 „ „ „ „ 1 „ $K > 0{,}5774$,
„ „ 1 „ „ „ „ 0 „ $K > 1{,}0000$,

d. h., die einfache Bindung wird aufgehoben durch jede Kraft, die grösser als 1 ist. Der umgekehrte Uebergang von einfacher Bindung in zweifache und von dieser in dreifache kann statthaben infolge starker Abweichungen der beiden Atome von der Gleichgewichtslage.

Um diese Betrachtungen für vierwertigen Kohlenstoff auf die Verbindungen der anderen vier-, drei- und zweiwertigen Atome übertragen zu können, muss angenommen werden:

«Die Entfernungen der Angriffspunkte zweier Bindungseinheiten mehrwertiger Atome sind ebenso gross wie bei dem Kohlenstoffatom und der Schwerpunkt der Atome liegt ganz entsprechend demjenigen des Kohlenstoffatoms.»

Das dreiwertige Stickstoffatom wie alle dreiwertigen Atome wäre dann eine stumpfe Pyramide, deren Grundfläche ein gleichseitiges mit einer Kohlenstofftetraëderfläche kongruentes Dreieck wäre und deren

---

[1]) Berl. Ber. XXIII, 477. Ref. Centralblatt 1890, I., 663.

Höhe gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Seitenfläche.

Das zweiwertige Sauerstoffatom wie alle zweiwertigen Atome erscheint als ein gleichschenkliges Dreieck, dessen Grundlinie gleich ist der Kohlenstofftetraëderkante und dessen Höhe gleich ist der Entfernung des Mittelpunktes oder Schwerpunktes des Kohlenstofftetraëders von einer Kante.

Im Gleichgewichtszustand sollen sich zwei beliebige, ein-, zwei- oder dreifach aneinander gekettete Atome dann befinden, wenn die Verbindungslinie der Schwerpunkte beider Atome im ersten Falle durch die gemeinschaftliche Ecke, im zweiten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Kante, im dritten durch die Mitte der gemeinschaftlichen Grundfläche geht.

Die oben abgeleiteten Grössenverhältnisse der Stärke der Bindungen gelten für 2 beliebige verkettete Atome, aber für jedes gegebene verschiedene Paar dient eine andere Einheit als Maassstab.

Spannungen in den Berührungspunkten zweier Atome entstehen auch bei offenen Ketten, veranlasst durch Schwingungen der Atome in den Bindestellen um die Gleichgewichtslage. In den meisten Ringen sind solche Spannungen als ständige anzunehmen.

Naumann[1]) kritisiert ferner die Berechnungen *König*'s für den Abstand von Kohlenstoffatomen bei doppelter und einfacher Bindung. Bedenklich scheint ihm, dass sich *König* zu helfen sucht «durch Annahme von Spannungen zur Verringerung der Bindungswinkel auf den zum Zustandekommen geschlossener Polygone erforderlichen Betrag, andererseits bei unzureichender Spannung der Bindungswinkel durch die Annahme von Stauungen infolge eines teilweisen Heraustretens von Schwerpunkten von Atomen aus der Polygonebene.»

Den Bindungswinkel eines Doppelatoms mit Aethylenbindung von $70^{0}\ 31'\ 44''$ auf 60^{0} herabzusetzen, hält *Naumann* ebenfalls nicht für statthaft. Auch sollen die durch Abweichungen vom Gleichgewichtszustand bedingten Spannungen nicht ausschliesslich in die gemeinsamen Kanten der Doppelbindungen verlegt werden, sondern dieselben müssen aus mechanischen Gründen durch eine entsprechende Spannung in den Ecken der einfach gebundenen C-Atome ausgeglichen sein.

Die Abstände von je zwei im Gleichgewichtszustande befindlichen regulär-tetraëdrischen C-Atomen bei doppelter und einfacher Bindung sollen sich verhalten wie 7 : 8 (nicht 3 : 4, wie *König* annimmt). In der Antwort auf diese Kritik weist *König*[2]) unter Wiederholung der

[1]) Chemiker-Zeitung 14, 219, Ref. Centralblatt 1890, I. 787.
[2]) Chemiker-Zeitung 14, 347.

oben gegebenen Ueberlegungen, besonders noch darauf hin, dass es eben nicht statthaft sei, ungesättigte C-Ringe aus regulären Tetraëdern zu konstruieren. Daher ist auch der Weg *Naumann*'s nicht zulässig, um die Entfernung der Schwerpunkte zu berechnen.

König sieht ganz ab von der Tetraëderform und nimmt lediglich an, dass der Bindungswinkel des einfachen C-Atoms 109°, der des Doppelatoms mit Aethylenbindung 60° sei.

Wir kommen nun zu einem Versuch, den Bau der asymmetrischen Kohlenstoffsysteme auf die Schwerpunktsverhältnisse zurückzuführen. Aus diesem im Folgenden geschilderten Versuch ergaben sich für die Folge zahlreiche Experimente, die im Kapitel über die optischen Beziehungen erwähnt sind.

Philipp A. Guye[1]) nimmt nämlich mit *Le Bel* und *van't Hoff* an, dass sich die 4 Valenzen des Kohlenstoffes nach den 4 Spitzen eines regulären Tetraëders erstrecken. Die 6 Symmetrieebenen der Verbindung CR_4 werden die «Symmetrieebenen des Kohlenstoffs» genannt. Bleibt der Kohlenstoff symmetrisch, so liegt der Schwerpunkt der Molekel mindestens in einer dieser 6 Symmetrieebenen, während derselbe ausserhalb derselben liegt, wenn der Kohlenstoff asymmetrisch wird. d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6 sollen die Abstände des Schwerpunktes von den Symmetrieebenen des Kohlenstoffs bedeuten; das «Produkt der Asymmetrie» $d_1 \times d_2 \times d_3 \times d_4 \times d_5 \times d_6$ wird $= 0$ sein, so lange der Kohlenstoff symmetrisch ist, weil dann mindestens einer dieser Faktoren $= 0$ ist; es wird dagegen von 0 verschieden sein, wenn der Kohlenstoff asymmetrisch ist. Bezeichnet man die Abstände mit + oder —, je nachdem sie auf der einen oder der anderen Seite der Symmetrieebene liegen, so wird das Produkt positiv oder negativ, je nachdem eine paare oder unpaare Anzahl negativer Faktoren vorhanden ist. Dann muss in den Fällen, wo bei Ersetzung eines Radikales durch ein anderes der Schwerpunkt auf derselben Seite der Symmetrieebenen bleibt, das Drehungsvermögen der so entstandenen Verbindungen dasselbe Zeichen bewahren und zwar zu- oder abnehmen, je nachdem der Schwerpunkt der Molekel sich von den Symmetrieebenen entfernt oder sich ihnen nähert. Die Anwendung der Konsequenzen dieser Hypothese auf das Thatsachenmaterial ist im speziellen Teil (optisches Verhalten) berücksichtigt. Hier soll lediglich an einem Fall angedeutet werden, wie *Guye* sich den Einfluss der Massen auf das Drehungsvermögen denkt:

---

1) Compt. rend. 110, 714—716.

Im aktiven Amylchlorid:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
C_2H_5-C-CH_2Cl \\
| \\
H
\end{array}
$$

sind die Massen der vier das asymmetrische C-Atom sättigenden Gruppen die folgenden:

H	—	1
CH_3	—	15
C_2H_5	—	29
CH_2Cl	—	49,5

Guye schliesst daraus, dass, wenn wir an der Gruppe CH_2Cl das Chlor durch andere Reste ersetzen, deren Masse grösser ist als 35,5, die so erhaltenen Derivate im selben Sinne aktiv sein müssen, wie das ursprüngliche Chlorid und fand diese Folgerung bei 40 Amylderivaten bestätigt.[1])

J. A. Le Bel[2]) erklärt in einer Abhandlung «über die Gleichgewichtsbedingungen der gesättigten Kohlenstoffverbindungen», dass er bei seinen früheren Ueberlegungen das grösste Gewicht auf die Unabhängigkeit seiner Betrachtungen von der Annahme der Tetraëderform für die Verbindungen CR_4 gelegt habe. Er habe lediglich angenommen, dass die vier Radikale nicht in einer Ebene liegen. Dann hat das Gebilde keine Symmetrieebene, erhält aber eine, sobald 2 mit einem Kohlenstoffatom verbundene Radikale oder Atome gleich sind. Als Grund zu seiner Ansicht führt *Le Bel* namentlich den Umstand an, dass CBr_4 nicht regulär krystallisiere, also nicht aus regulären Tetraëdern aufgebaut sein könne (vgl. o. *Wislicenus* p. 76).

Warum nun für den Fall CR_3X nur ein Derivat existiert, wenn die Radikale sich nicht auf den Ecken eines regulären Tetraëders befinden, wird daraus erklärt, dass es für diese Verbindung überhaupt gleichgültig sei, welches die Gleichgewichtslage für CR_4 sei. Denn nicht von diesen, sondern von den Beziehungen der Atome C, R und

---

[1]) Vgl. Jahrbuch der Chemie 1891, p. 129.

[2]) Bull. soc. chim. (3) 3, 788. Ref. Chem. Centralblatt 1890, II. 198.

X zu einander hängt die Gleichgewichtslage für CR_3X ab. Diese Beziehungen bedingen auch, ob eine oder mehrere Gleichgewichtslagen vorkommen. Das Bestehen nur einer Gleichgewichtslage für CR_3X beweist nichts für die Symmetrie von CR_4. Eine nicht symmetrische Gleichgewichtslage für CR_4 stellt sich *Le Bel* folgendermassen vor: Zunächst nimmt er an, dass die Atome einander anziehen, bei grösserer Annäherung aber abstossen. Zwischen beiden Kräften stellt sich ein Gleichgewicht her. Alle Atome R werden sich mit ihren Mittelpunkten (wenn man sich dieselben der Einfachheit wegen kugelförmig denkt) auf der Kugeloberfläche befinden, welche die Zone begrenzt, ausserhalb welcher die Atome R durch die «repulsive Kraft» des C-Atomes gehalten werden. Die vier Atome R werden sich nun infolge ihrer gegenseitigen Anziehungen auf der Kugel nebeneinander lagern können, ohne sich symmetrisch verteilen zu müssen. Eine symmetrische Verteilung wird erst nötig werden und eintreten, wenn infolge der Vergrösserung der repulsiven Zonen von R die Raumerfüllung von R grösser wird, also die ganze Kugeloberfläche in Anspruch nimmt. Das reguläre Tetraëder wird also nur die Grenzlage der 4 Atome sein. Die Abweichung von der im regulären Tetraëder stattfindenden Verteilung wird nicht sehr gross sein können, da auf der Kugeloberfläche, welche die «repulsive Zone» des Kohlenstoffatomes vorstellt, nicht so viel Raum bleiben darf, dass sich ein neues Kohlenstoffatom anlagern kann. Ein reguläres Tetraëder wird auch dann entstehen müssen, wenn Atome mit sehr grosser repulsiver Zone mit dem C-Atom verbunden sind. Hier werden diese Atome durch den überwiegenden anziehenden Einfluss des C-Atoms so genährt, dass ihre repulsiven Zonen sich schneiden. Ihr Bestreben, sich zu trennen, wird symmetrische Verteilung herbeiführen. Diese repulsiven Zonen müssen durchaus nicht sphärisch sein, auch werden durch die Rotation der Molekeln zentrifugale Kräfte entstehen, welche auf das Gleichgewicht von Einfluss sind und im Allgemeinen die Entfernung des C-Atoms von den Repulsivzonen vermehren.

Die Stereochemie der übrigen Elemente war bis dahin ziemlich wenig berücksichtigt worden. Ausser den Andeutungen *van't Hoff*'s mit dem Hinweis auf die *Lossen*'schen Hydroxylaminderivate und der nur skizzierten Beziehung *Willgerodt*'s auf die «Möglichkeit» der Existenz von geometrisch-isomeren Hydrazinderivaten, lagen keine Beobachtungen vor, welche die Frage nach der Stereochemie des Stickstoffs zu einer aktuellen machten. Von nun an aber hat die Frage nach den stereochemischen Verhältnissen in den stickstoffhaltigen Verbindungen die Chemiker hervorragend beschäftigt.

A. Hantzsch und *A. Werner* veröffentlichten im Jahre 1890 eine Abhandlung:[1] «Ueber räumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen», welche dem Inhalt nach mit der Inauguraldissertation von *A. Werner*[2]) übereinstimmt.

Ausgangspunkt der hier entwickelten Hypothese ist die Isomerie der Monoxime und Dioxime des Benzils. Es wird folgende Voraussetzung gemacht:

Die drei Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatomes (vielleicht auch die Valenzen anderer mehrwertiger Atome) liegen mit dem Stickstoffatom selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene.

Zur Begründung wird folgendes angeführt: Selbst wenn in den einfachsten Stickstoffverbindungen, z. B. im Ammoniak, alle vier Atome in einer Ebene liegen würden, so müssen die drei Valenzen eine Ablenkung aus der Ebene erfahren: 1. in den Cyanverbindungen RC≡N; 2. in allen Verbindungen, in welchen das Stickstoffatom N‴ eine Methingruppe (CH)‴ vertritt (Pyridin, Thiazol, Chinolin etc.).

Die Grundhypothese lautet:

«Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders hin gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.»

Die nitrilartigen Cyanverbindungen entsprechen dem Acetylenkörper

CH ≡ N = [CH / N]

Fig. 128.

CH ≡ CH = [CH / CH]

Fig. 129.

Von stereochemischer Isomerie kann hier nicht die Rede sein. Vergleicht man analog die Verbindungen

CXY = (CH)Z mit CXY = NZ

[1]) Berl. Ber. XXIII. 11.

[2]) Uster-Zürich. *A. Diggelmann* 1890.

so ergeben sich dieselben Fälle der Isomerie, wie sie die sog. fumaroïde und maleïnoïde Form darstellen:

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ H-C-Z \end{array} \quad \text{entspricht} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ N-Z \end{array};$$

$$\begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ Z-C-H \end{array} \quad \text{entspricht} \quad \begin{array}{c} X-C-Y \\ \| \\ Z-N \end{array}$$

oder in den bekannten Bildern:

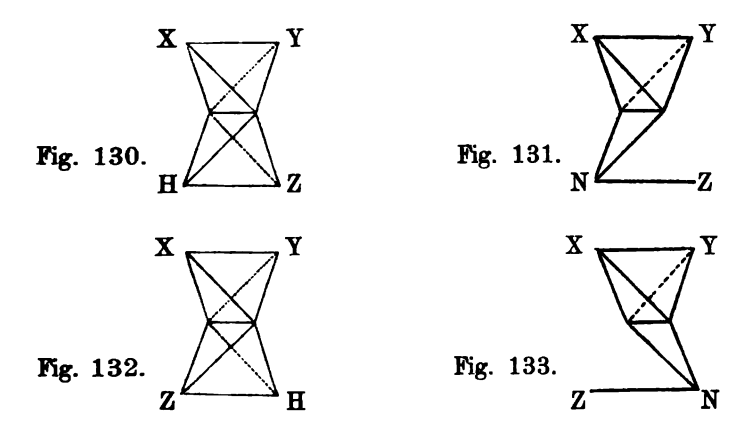


Fig. 130. Fig. 131.

Fig. 132. Fig. 133.

Ferner sind zwei stereochemisch Isomere denkbar für den Fall:

$$\begin{array}{c} NX \\ \| \\ NY \end{array} \quad \text{welche den Verbindungen} \quad \begin{array}{c} CHX \\ \| \\ CHY \end{array} \quad \text{entsprechen, nämlich}$$

$$\begin{array}{c} NX \\ \| \\ NY \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} NX \\ \| \\ YN \end{array}$$

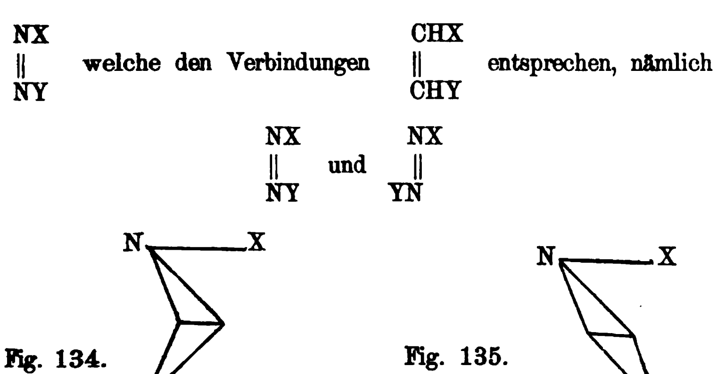


Fig. 134. Fig. 135.

Die Konsequenz verlangt auch, an Stickstoffverbindungen ohne Doppelbindung zu denken, dessen am Stickstoffatom gebundene Radikale mit diesem Atom nicht in einer Ebene liegen. Dann könnten folgende zwei Fälle konstruiert werden für den Typus $N\begin{cases} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{cases}$:



Fig. 136. Fig. 137.

und für die Hydrazinderivate:

$$\begin{array}{c} X - N - Y \\ | \\ U - N - Z \end{array} \quad \text{neben} \quad \begin{array}{c} Y - N - Y \\ | \\ Z - N - U \end{array}$$

Die Anwendung der Hypothese auf die einzelnen Fälle ist im speziellen Teile enthalten.

C. W. Willgerodt [1]) wendet sich gegen die soeben aufgeführten Ansichten und giebt in weiterer Ausführung seiner früheren Ueberlegungen [2]) folgende Symbole:

I. Konfiguration der Alkylcarbylamine:

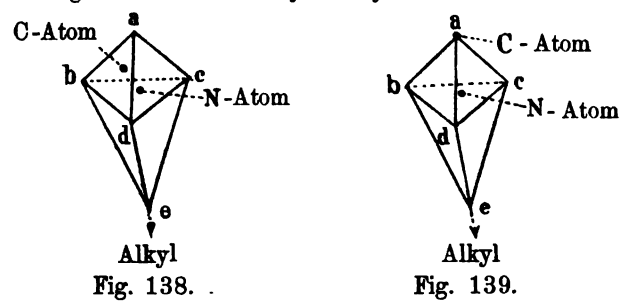


Fig. 138. Fig. 139.

In den Carbylaminen ist ein Kohlenstoffatom mit vier Valenzen an den Stickstoff gebunden, die fünfte Valenz des letzteren fesselt das Alkyl. Der Zusammenhang dieser Atome im Raume wird durch beide oben gegebene Raumformeln zur Anschauung gebracht. In der Konfiguration Fig. 138 liegt das Kohlenstoffatom C in der «Kraftsphäre» des Stickstoffatoms N, es nimmt seinen Platz im Tetraëder ein, das gleichzeitig dem Kraftdoppeltetraëder des Stickstoffs angehört: das

---

[1]) Journ. f. pr. Chemie 41, 291.

[2]) Siehe o. p. 83.

vierwertige Kohlenstoffatom sättigt das Stickstoffatom in den Punkten a, b, c, d, die fünfte, noch übrig bleibende Valenz des Stickstoffs fesselt in e das Alkyl. — In der Konfiguration Fig. 139 befindet sich das Kohlenstoffatom auf dem Punkte a und neutralisiert von dort aus die vier bezeichneten Valenzen des Stickstoffs, der senkrecht unter demselben ruht.

II. Konfiguration der Blausäure, der Blausäure-Haloidsäuren und somit der Nitrile überhaupt:

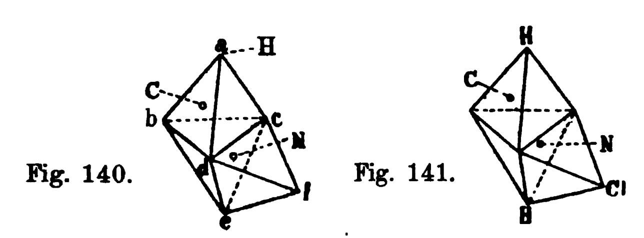


Fig. 140. Fig. 141.

«In der Blausäure der Figur 140 sättigt das Kohlenstoffatom C die drei Stickstoffvalenzen b, c, d, die vierte Valenz des Kohlenstoffatoms bindet in a das Wasserstoffatom. Zwei Stickstoffvalenzen bleiben in der Blausäure frei, nämlich e und f, diese werden in der Blausäure-Salzsäure durch H und Cl besetzt (Fig. 141).»

III. Konfiguration von Imidverbindungen, in welchen ein

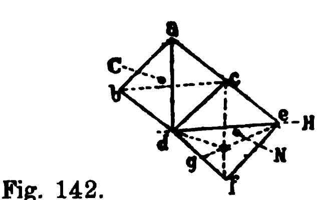


Fig. 142.

Kohlenstoffatom mit 2 Valenzen am Stickstoff ruht: a b c d ist das Krafttetraëder des Kohlenstoffatoms C, dasselbe hängt in d und c zusammen mit dem Kraftdoppeltetraëder des Stickstoffs N c d e f g; e, g oder auch f verketten das Wasserstoffatom der Imidgruppe.

IV. Konfiguration des Hydroxylamins:

oder oder

Fig. 143. Fig. 144. Fig. 145.

V. Konfigurationen der Oxime: Dieselben können wie die Hydroxylamine verschieden gegeben werden; welche derselben die richtige ist, ist bis jetzt durchaus nicht festzustellen:

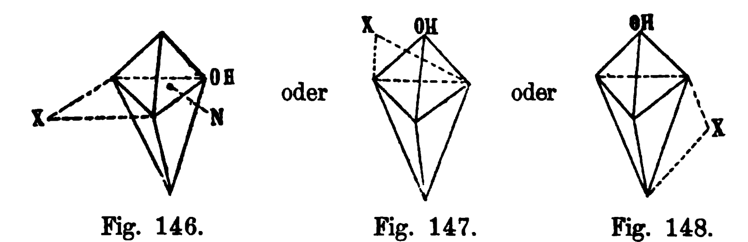


Fig. 146. Fig. 147. Fig. 148.

VI. Konfigurationen für Salpetersäure:

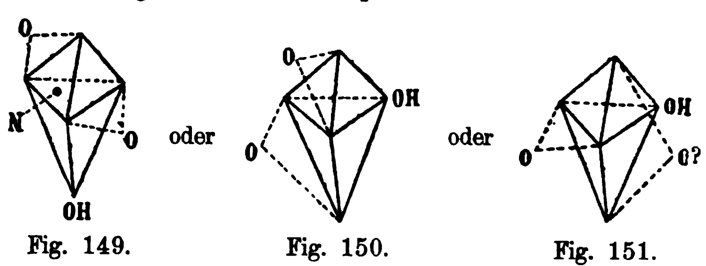


Fig. 149. Fig. 150. Fig. 151.

VII. Konfigurationen der salpetrigen Säure:

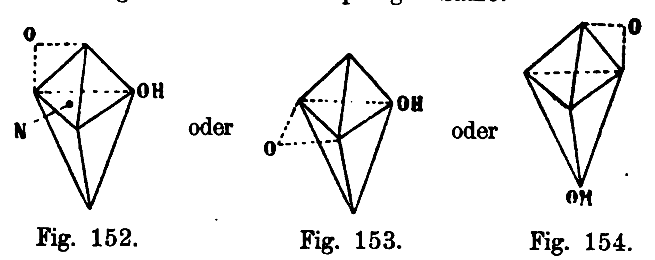


Fig. 152. Fig. 153. Fig. 154.

VIII. Konfigurationen 1. für Stickoxyd und das Nitrosoradikal, 2. für das Stickstoffdioxyd und die Nitrogruppe:

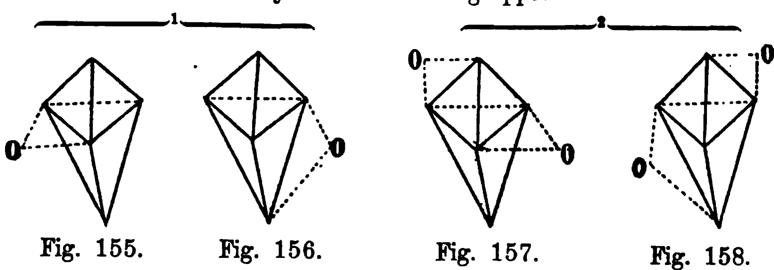


Fig. 155. Fig. 156. Fig. 157. Fig. 158.

IX. Konfigurationen der zweiatomigen Stickstoffmolekel:

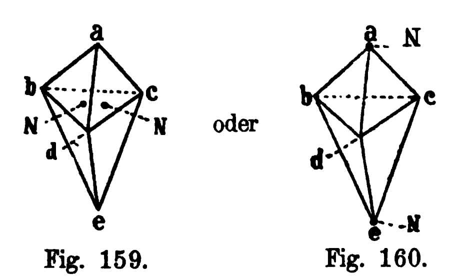


Fig. 159. Fig. 160.

«Bei der ersten Konfiguration (Fig. 159) sind die beiden Stickstoffatome in das innere Dreieck b c d placiert, ihre Kräfte neutralisieren sich in den fünf Ecken des Doppeltetraëders a b c d e, das beide gemeinsam haben. In der zweiten Konfiguration (Fig. 160) denke man sich die Stickstoffatome senkrecht über einander gelagert; in einem solchen Falle müssen dieselben die obere und untere Spitze eines Doppeltetraëders einnehmen, sie sättigen sich gegenseitig in den fünf Punkten a b c d e, es ist also gleichsam eine Doppelbindung zwischen a und e vorhanden.»

Weiter weist *Willgerodt* darauf hin, dass die Konfigurationen der obigen Verbindungen anzudeuten scheinen, dass grössere und kleinere Entfernungen der Atome in den Molekeln für die Konfiguration derselben eine grosse Rolle spielen.

Aus der Fortsetzung der Polemik zwischen *Hantzsch* und *Werner*[1]) einerseits und *Willgerodt*[2]) andererseits sind keine neuen Gesichtspunkte zu entnehmen.

Die Ansicht *R. Behrend*'s[3]) über die räumlichen Verhältnisse in stickstoffhaltigen Verbindungen gestalten sich folgendermassen: Ueber von vornherein festliegende Affinitätspunkte oder Affinitätsrichtungen werden keine Annahmen gemacht. Die Lage der mit dem Stickstoffatom verbundenen Radikale ist wesentlich mitbedingt durch die Anziehung oder Abstossung, welche die letzteren auf einander ausüben.

Durch die Mittelpunkte der drei Atome oder Atomgruppen (bezw. von deren Wirkungsbereich), welche im Ammoniak und dessen Substituten mit dem Stickstoff verbunden sind, kann man sich stets eine Ebene gelegt denken. Ob diese durch den Mittelpunkt des Stickstoffs geht oder nicht, bleibe unberücksichtigt. Die Lage der Punkte, in denen sich die beiden anderen Radikale (positives und negatives) anlagern, ist

---

1) Berl. Ber. XXIII, 1243.
2) Journ. f. pr. Chemie 42, 63.
3) Berl. Ber. XXIII, 454.

zu der erwähnten Ebene von vornherein fixiert. Das Ammoniak hat also einen positiven und einen negativen Pol.

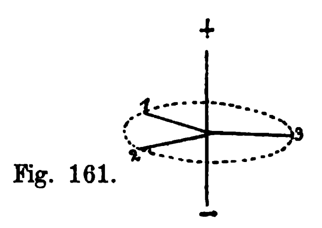


Fig. 161.

Ersetzt man im Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch zwei verschiedene Radikale (1—3), so sind folgende zwei Konfigurationen möglich:

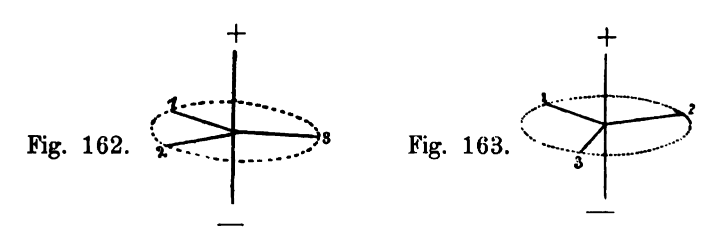


Fig. 162. Fig. 163.

Diese werden sich physikalisch vermutlich wenig oder gar nicht unterscheiden, aber die Salze werden sich zu einander verhalten wie die beiden aktiven Weinsäuren.

Ferner ist ein weiterer in beiden Fällen identischer Gleichgewichtszustand denkbar, welcher durch die folgende Figur

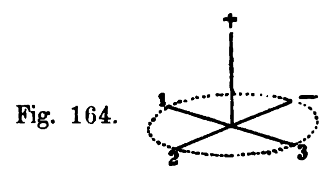
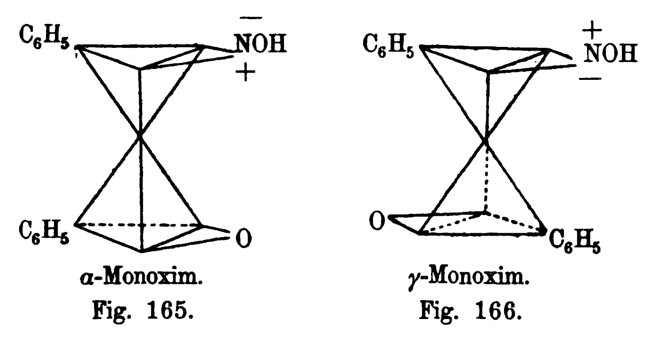


Fig. 164.

illustriert wird. Die Ebene braucht hier nicht dieselbe zu sein, wie in der vorigen Figur, ebensowenig wie der Schnittpunkt der Linien den Mittelpunkt des Stickstoffatoms andeuten soll.

Die Isomerie der Oxime erklärt sich nur dann aus obiger Hypothese, wenn man die freie Rotation der beiden Kohlenstoffatome als aufgehoben

betrachtet.[1]) Für die beiden Monoxime des Benzils wären die Bilder folgendermassen zu konstruieren.



α-Monoxim.
Fig. 165.

γ-Monoxim.
Fig. 166.

Gegen die Ausführungen *Willgerodt*'s,[2]) nach denen sich die Hypothesen von den beiden Polen nicht auf die Phosphor- und Arsenverbindungen ausdehnen lassen, wendet sich *Behrend,*[3]) indem er einige Bemerkungen über die Frage macht, ob wir überhaupt die Kräfte der Affinität mit den elektrischen identifizieren dürfen, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden kann. Nur so viel sei erwähnt, dass *Behrend* glaubt, die «richtenden Kräfte», welche nach *Wislicenus* und *V. Meyer* die bezüglich ihrer Valenz gesättigten Atome auf die Kohlenstoffsysteme ausüben, mit denen sie verbunden sind, könnten daraus erklärt werden, dass ein Teil der Energie sich nicht an den besonderen «Bindepunkten» der Atome angehäuft finde, sondern über das Atom in der Art verteilt sei, dass dasselbe zwar unter den herrschenden Umständen kein anderes Atom mehr fest binden kann, wohl aber noch eine Anziehungskraft auf Atome entgegengesetzten Charakters auszuüben vermag.

Am 28. Januar 1890 hielt *Victor Meyer* in der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag: «Ergebnisse und Ziele der stereochemischen Forschung.»[4])

Aus demselben sei, so weit dies nicht schon im Vorstehenden erwähnt ist, folgendes hervorgehoben: Ausser *Le Bel, van't Hoff* und *Wislicenus* wird auch *Graebe* ein Anteil an den stereochemischen Betrachtungen vindiziert. *Graebe* hat insofern einen bestimmten Gedanken

[1]) Vgl. *V. Meyer* und *Riecke* (s. o. p. 90).
[2]) Journ. f. pr. Chemie 41, 526.
[3]) Berl. Ber. XXIII, 1777.
[4]) Berl. Ber. XXIII, 567.

über die räumliche Verteilung der Gruppen ausgesprochen, als er darauf hinwies, dass die Phtalsäure, die mit grosser Leichtigkeit Anhydrid bilde, die beiden Carboxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen enthalte.

V. Meyer meint, dass man schwerlich jemals endgültig entscheiden könne, ob die salpetrige Säure die Formel

$$N \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ — O \diagup \\ \diagdown H \end{matrix} \quad \text{oder} \quad N \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \\ \diagdown O—H \end{matrix}$$

hat. Denn es ist möglich, dass beide Symbole nur zeitlich verschiedene Phasen darstellen. Er weist dann darauf hin, dass durch Einführung von Methyl wirkliche Isomerien eintreten: die Beweglichkeit wird aufgehoben. Die ferner in dem Vortrag in Bezug auf das vorliegende Thatsachenmaterial geäusserten Ansichten sind bei den einzelnen Körperklassen im speziellen Teil berücksichtigt. Hier soll nur noch erwähnt werden, dass *V. Meyer* die Hypothese von *Hantzsch* und *Werner* verwirft. Zur Erklärung der isomeren Oxime wird die aufgehobene Rotationsfähigkeit der Kohlenstoffatome herangezogen. Nach einer späteren Aeusserung [1]) soll völlig freie Rotation nur bei Identität der Substituenten bestehen. In der Mehrzahl der Fälle wird der differente Charakter der Substituenten eine bestimmte Gleichgewichtslage vorschreiben (*van't Hoff*).[2]) Nur in denjenigen Fällen, in welchen sich die Substituenten in ihrer Negativität sehr nahe stehen, werden mehrere Gleichgewichtslagen dauernd existenzfähig sein.

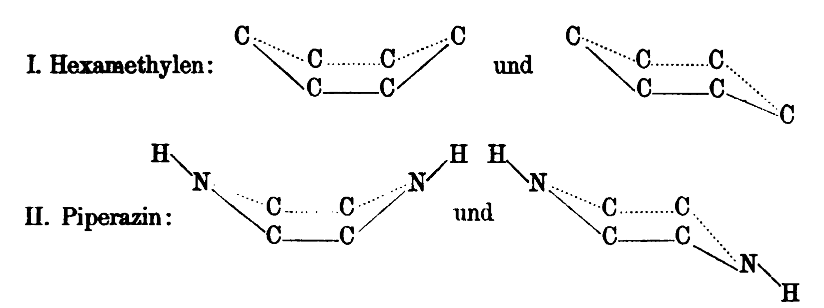
Inzwischen sah ich mich durch das bei den Studien in der Piperazingruppe von mir und meinen Schülern angesammelte Material veranlasst, auch den räumlichen Verhältnissen bei diesen Körpern meine Aufmerksamkeit zuzuwenden und Stellung zu nehmen zu den bis dahin bekannt gewordenen Hypothesen über die Stereochemie des Stickstoffs.[3]) Das Piperazin selbst ist mit dem Hexamethylen zu vergleichen:

$$\begin{matrix} & H_2 \quad H_2 & \\ & C—C & \\ H_2C \langle & & \rangle CH_2 \\ & C—C & \\ & H_2 \quad H_2 & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} & H_2 \quad H_2 & \\ & C—C & \\ HN \langle & & \rangle NH \\ & C—C & \\ & H_2 \quad H_2 & \end{matrix}$$

---

1) Berl. Ber. XXIII, 2082.
2) Dix années p. 52.
3) Berl. Ber. XXIII, 1972.

Liegen alle zum Ring gehörigen Atome in einer Ebene, so sind geometrische Isomerien durch Ersatz der Wasserstoffatome des Stickstoffs nicht zu erwarten. Sind aber in den ringförmigen Gebilden keine Spannungen vorhanden, d. h. bleiben die den einzelnen Atomen eigenen Valenzwinkel erhalten, so gestalten sich die Verhältnisse anders. Das Hexamethylen, wie das Piperazin können dann in zwei Formen auftreten, welche von der Seite gesehen folgendermassen erscheinen:



Die Diskussion dieser Formeln will ich auf den speziellen Teil verschieben.

Bezüglich der Stereochemie der übrigen Stickstoffverbindungen erwähne ich, dass ich damals[1]) das Chlorammonium durch folgende Figur (167) versinnbildlicht und dem Hydroxylamin eine analoge

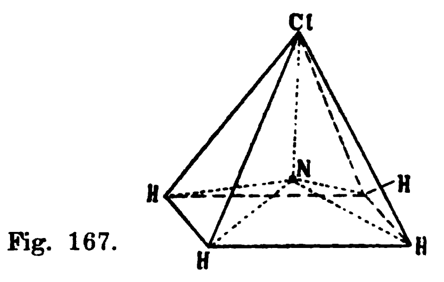


Fig. 167.

Gestalt zugewiesen habe, aus der sich die bei den Derivaten derselben beobachteten Isomeriefälle alle sehr gut erklären lassen. Die Hilfsvorstellung der Pyramide führt ohne weiteres zu folgenden Konfigurationen für die Oxime, die am Modell ohne weiteres verständlich sind.

```
 a—C—b              a—C—b
   ||      und        ||
 H—N=O              O=N—H
```

[1]) l. c. p. 1970.

Danach sind die Isomeriefälle auf dieselben Gründe wie bei den Fumar- und Maleïnsäuren zurückzuführen, was durch keine der zahlreichen später beobachteten Thatsachen widerlegt worden ist.[1])

In Bezug auf die «isomeren Oxime unsymmetrischer Ketone und die Konfiguration des Hydroxylamins» äussern sich *K. Auwers* und *V. Meyer*,[2]) da dieselben durch die oben (p. 91) angeführten Hypothesen nicht erklärt werden, nunmehr dahin, dass in all diesen Isomeriefällen nicht der Stickstoff als solcher, sondern die eigentümliche Natur des Hydroxylamins die Ursache der merkwürdigen Erscheinungen sei. Letzteres wird nun folgendermassen konfiguriert:

Fig. 168.

Hieraus leiten sich folgende Fälle ab:

```
a                    a
|   H\               |
C = N — O    und     C = N — O
|                    |  /
b                    b H
```

d. h. das Wasserstoffatom des Hydroxyls liegt nicht in der Ebene des Papiers, sondern einmal dem Radikal a, das anderemal dem Radikal b nahe.

Zu dieser Anschauung äussern sich *Hantzsch* und *Werner*[3]) dahin, dass diese Konfigurationssymbole nur Phasen intramolekularer Bewegung der Atome vorstellen, welche durch die Rotation des H-Atoms um die Axe O—N ineinander übergehen müssen. Die von mir schon vor den beiden zuletzt zitierten Abhandlungen veröffentlichten Ansichten[4]) über die Konfiguration von stickstoffhaltigen Verbindungen haben mit der zuletzt erwähnten Hypothese von *Auwers* und *V. Meyer* das Eine gemeinschaftlich, dass für die Verschiedenheit der betreffenden Körper ausschlaggebend ist, dass im einen Fall der Wasserstoff dem Radikal a, im anderen dem Radikal b benachbart ist. Der Fundamentalunterschied aber in den beiden Auffassungen besteht darin, dass die relative

---

[1]) Vgl. Jahrbuch der Chemie 1891 p. 160 und die einzelnen Verbindungen im speziellen Teil.

[2]) Berl. Ber. XXIII, 2403.

[3]) Berl. Ber. XXIII, 2764.

[4]) Berl. Ber. XXIII, 1970.

Stabilität beider Systeme bei mir in der doppelten Bindung des Sauerstoffs ihre Erklärung findet, bei *Auwers* und *V. Meyer* eine solche aber fehlt.

F. Kehrmann[1]) stellte Betrachtungen an über «die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Molekulargrösse» der Substituenten.

Es soll «eine angenäherte Proportionalität zwischen der Molekulargrösse des bereits im Molekül vorhandenen Substituenten und der Leichtigkeit der Substitution herrschen, so zwar, dass eine Substitution um so leichter vor sich gehe, je kleiner das Molekül des den Ort des Austausches vermöge seiner Stellung beherrschenden Substituenten ist.» Dieser Einfluss der Molekulargrösse soll insbesondere hervortreten, wenn der Einfluss des Negativitätsgrades infolge der in dieser Beziehung ähnlichen Natur der Substituenten zurücktritt oder nahezu gleich Null wird, oder wenn die beiden Einflüsse sich im entgegengesetzten Sinne geltend machen, wo dann das Ueberwiegen des einen oder anderen den Prozess der Substitution beeinflussen muss. Diese Prinzipien werden an den Substitutionsregeln der aromatischen Reihe erläutert.

In der zweiten Abhandlung: «Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Prozess» sucht *Kehrmann* dann zu zeigen, dass auch einige stereochemische Thatsachen sich von dem neuen Gesichtspunkte beleuchten lassen. Namentlich der Umstand, dass labile Formen verschieden leicht in die begünstigte Form, je nach der Natur der Radikale übergehen, soll so erklärt werden. Zwei der drei denkbaren Diacetyldioxime gehen leicht in die begünstigste Form über, das «schwerfälligere» Benzildioxim dagegen existiert in drei Zuständen.

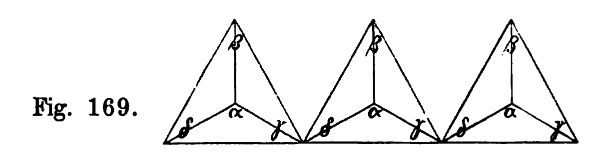
Zu diesen Ansichten bemerkt *Hantzsch*[2]), dass bei den betreffenden Verhältnissen weniger die Molekulargrösse als die allerdings noch ganz unbekannte räumliche Konfiguration der Radikale das wesentliche ursächliche Moment für die Existenzfähigkeit der betreffenden Isomeren darstelle, was im Einklang steht mit dem von mir aufgestellten Prinzip der «dynamischen Isomerie».

J. Loschmidt[3]) teilte den ersten Teil seiner «stereochemischen Studien» mit. Auch er nimmt die Angriffspunkte der vier Kohlenstoffatome in den vier Endpunkten des regulären Tetraëders an und

[1]) Berl. Ber. XXIII, 131 und Journ. f. pr. Chemie 42, 134.
[2]) Berl. Ber. XXIII, 2773,
[3]) Monatshefte f. Chemie 11, 28.

meint, die Einführung des Tetraëders in der aliphatischen Reihe, z. B. zur Symbolisierung des Propankerns

Fig. 169.



biete keine besonderen Vorteile. Sodann versucht er die Ueberführung von Acetylen in Benzol mittelst der Tetraëder zu erklären und kommt zu einer Benzolmolekel von folgender Beschaffenheit:

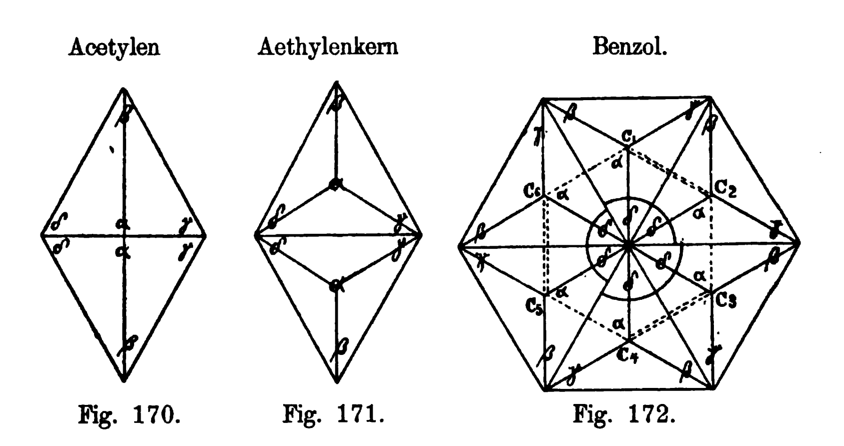


Fig. 170. Fig. 171. Fig. 172.

Die sechs H-Atome sind an den Orten α gebunden. Der Wechsel zwischen einfacher und doppelter Bindung ist dadurch dargestellt, dass jedes Kohlenstoffatom mit dem benachbarten C durch zwei an den Enden lokalisierte Bindungen, mit dem andern nur durch eine peripherische Bindung verknüpft ist. Die für viele Prozesse anzunehmende Verschiebung der Doppelbindungen soll erklärt werden dadurch, dass statt der bei δ stattfindenden Bindung zwischen C_1—C_2, C_3—C_4, C_5—C_6 die Bindung zwischen C_2—C_3, C_4—C_5, C_6—C_1 eintritt. Als eine Abkürzung dieses Schemas soll das *Kekulé*'sche erscheinen.

E. Bamberger entwickelt in einer Mitteilung, betitelt: «Beiträge zur Theorie sechsgliedriger Ringsysteme»[1]) die Begriffe der zentrischen oder potentiellen Valenzen etwas näher, indem er die «zentrische Benzolformel» *von Baeyer*'s auf das Naphtalin und Chinolin überträgt.

Fig. 173.

Fig. 174.

Diese Valenzen sind richtende Kräfte, etwa wie magnetische Anziehungen. Durch eine Gleichgewichtsstörung, z. B. durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen bei 3, 4, 5 und 6 wird die Kompensation der Bindungskräfte 1 und 2 unter gegenseitiger Absättigung (aktueller Bindung) aufgehoben. Dieser besondere Ringschluss, der dann eintritt, bedingt die aromatische Eigentümlichkeit (*Armstrong* und *v. Baeyer*) und stellt einen besonderen (potentiellen) Zustand der Valenzen dar. Wie durch jede Gleichgewichtsstörung im dihexazentrischen Valenzsystem des Naphtalins unter Uebergang der Valenzen 1, 2 aus dem Zustand potentieller Bindung in den aktueller der Schluss eines Benzolrings erfolgt, so ist auch der entgegengesetzte Vorgang möglich, wie an der Entstehung von. α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure gezeigt wird.

Die leichte Oxydierbarkeit des Stilbens durch Kaliumpermanganat soll auf die in ihm als «exponierter Angriffspunkt» vorhandene aliphatische Kohlenstoffgruppe mit doppelter (aktueller) Bindung zurückzuführen sein, während das nicht oxydierbare Phenanthren die zentrische Bindung aufweist.

In einer Abhandlung:[2]) «Beiträge zur Theorie der Anhydridbildung der substituierten Bernsteinsäuren» habe ich auf den Einfluss hingewiesen, welchen Alkylgruppen auf die zunehmende Leichtigkeit des intramolekularen Wasseraustrittes ausüben. Die Gruppen, welche die Elemente des Wassers enthalten, Hydroxyle oder

---

[1]) Ann. d. Chem. 257, 1.
[2]) Berl. Ber. XXIII, 620.

Carboxyle sind in den Anfangsgliedern homologer Reihen von einander weiter entfernt als in den höheren Homologen. In letzteren sind die von den Hydroxylgruppen beanspruchten Plätze innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden; so erklärt es sich, dass die Xeronsäure und Pyrocinchonsäure nur in der Anhydridform existieren, so erklärt sich ferner der verschieden leichte Uebergang der Homologen der Lävulinsäure in Laktone, der substituierten Bernsteinsäuren in ihre Anhydride. Wenn in all diesen Fällen der Ersatz von Wasserstoff durch Alkylgruppen eine Verkürzung der relativen Abstände der hydroxylbindenden Kohlenstoffatome von einander verursacht, so lässt sich die zur Wasserbildung drängende Reaktion der einander räumlich näher gebrachten Hydroxyle daraus erklären, dass dieselben bei der intramolekularen Bewegung gegeneinander stossen. Diese Stösse werden mit der Zunahme der Energie (Wärmezufuhr von aussen) zahlreicher: die Anhydridbildung vollzieht sich leichter bei höherer Temperatur. Dieser Teil meiner damaligen Ueberlegungen hat sich bei dem Studium der substituierten Bernsteinsäuren und bei den Untersuchungen von *Hjelt* über die Laktonbildung durch Experimente als berechtigt erweisen lassen. Eine Einwendung wurde von *Anschütz*[1]) gemacht, auf welche hin ich die betreffende Frage noch etwas allgemeiner behandelt habe. *Anschütz* will nämlich die zur Wasserabspaltung neigenden zweibasischen Säuren auf den Typus der Kohlensäure zurückführen, so dass die Hydroxyle an ein und demselben Kohlenstoffatom gebunden wären. Ferner glaubt er, dass, wenn Salze und Ester der betreffenden Säuren existierten, in diesen das Metall, bezw. das Alkyl denselben Platz einnimmt wie der Wasserstoff in der Säure. Dagegen machte ich geltend,[2]) dass letzteres unmöglich der Fall sein könne: da die Anziehung, die Wasserstoff auf Sauerstoff ausübt, eben eine andere ist, als die von Alkylgruppen oder Metallatomen ausgeübte. Letztere ist grösser, es wird daher das Metall den Sauerstoff mehr in seine Nähe zu bringen und daher vom Kohlenstoff zu entfernen suchen. Dies kann in folgender Weise geschehen, wie die Zeichnung für den Fall der Kohlensäure klar macht:

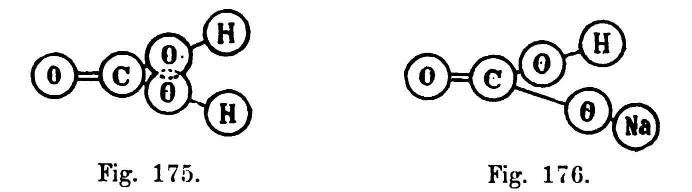


Fig. 175. Fig. 176.

[1]) Ann. d. Chem. 259, 145.
[2]) Berl. Ber. XXIII, 3414.

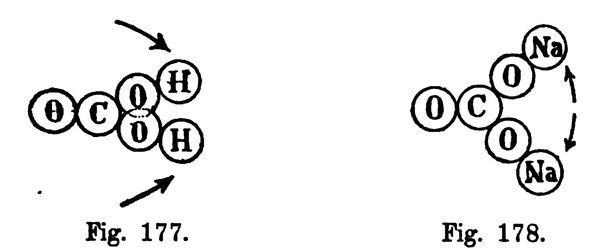


Fig. 177. Fig. 178.

Die Existenz des neutralen (Fig. 178) und sauren (Fig. 176) Natriumcarbonates und andererseits die Nichtexistenz der Verbindung CO_3H_2 (Fig. 175 und 177) wird hier eben auf die relativen Plätze der Sauerstoffatome zurückgeführt, deren «Kollision» durch die punktierten Linien angedeutet ist.

Auch die Existenz des Chloralhydrates gegenüber dem Fehlen eines Aldehydhydrates findet so ihre Erklärung:

```
        I.                      II.
H\          /H           Cl\          /H
H—>C—C<—OH               Cl--->C—C<—OH
H/   1   2  \OH          Cl/   1   2  \OH
    ←———«                    »———→
```

Die Pfeile deuten an, dass in I die Hydroxyle dem Kohlenstoffatom 2 genähert werden unter dem Einfluss der 3 Wasserstoffatome an 1, folglich miteinander im Sinn der Fig. 175 kollidieren werden. Im Fall II dagegen stossen die Chloratome die Hydroxyle ab, so dass hier dieselbe Wirkung erreicht wird, wie wenn statt der Hydroxylwasserstoffe Alkylreste oder Metallatome im Sinne des Pfeiles (II) wirken.

Im speziellen Teil wird sich Gelegenheit finden, dieses Prinzip noch auf die Existenzfähigkeit bezw. Nichtexistenz anderer Verbindungen anzuwenden. Die Erweiterung des Grundgedankens, dass durch besondere Eingriffe innerhalb einer Molekel einzelne Bestandteile in solche Nähe zu einander gebracht werden können, dass ein von dem gewöhnlichen Zustand der unbehinderten Rotation oder Oscillation abweichendes Verhalten eintritt, führte mich zu dem Begriff der dynamischen Isomerie, welcher späterhin, als die vermeintlichen ersten Beispiele für die Existenz einer solchen sich in anderer Weise erklären liessen, von mir dahin erweitert wurde, dass sich der besondere Zustand von in ihren Schwingungen behinderten Atomen oder Gruppen schon äusserte bei dem Verlauf gewisser Prozesse. Ich hatte gezeigt,[1] dass

[1] l. c. p. 625.

man sich am Modell davon überzeugen kann, wie ein gewisser Zuwachs von kohlenstoffhaltigen Gruppen in der Molekel die freie Rotation auch bei einfacher Bindung aufheben könne, wie die folgenden Zeichnungen veranschaulichen, in welchen die Kollisionen von c und m zu Tage treten:

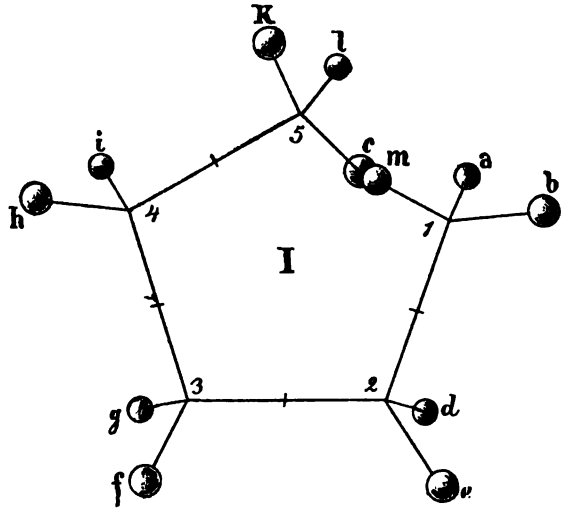


Fig. 179.

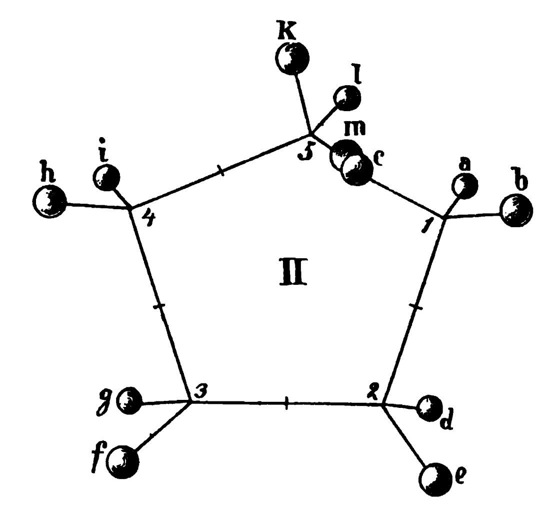


Fig. 180.

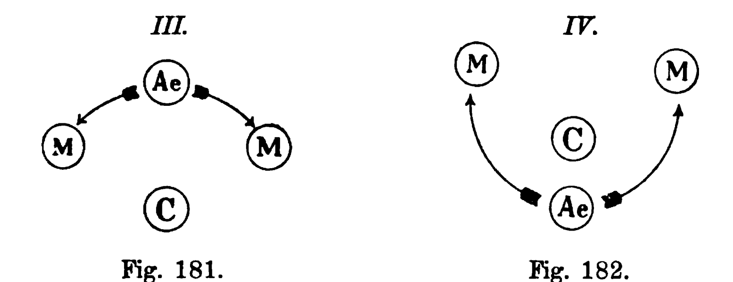


Fig. 181. Fig. 182.

Danach konnte es für die Aethyldimethylbernsteinsäure zwei Isomere (Fig. 181 und 182) geben, und es hatte in der That begründeten Anschein, dass dieselben wirklich aufgefunden waren. Als aber weitere Studien ergaben, dass die Synthese der genannten Säuren sich auf dem zur Darstellung der niedrigen Homologen mit Erfolg betretenen Weg nicht erreichen lasse, sondern dass gewissermassen die gewünschte Gruppierung sich der Zusammenfügung widersetze, ging ich dazu über, den abnormen Verlauf des Prozesses dahin zu erklären, dass die hierbei beobachtete sog. Umlagerung ihren Grund darin habe, dass die oben skizzierten Gebilde keine begünstigten Konfigurationen im räumlichen Sinne darstellten und dass letzterer Begriff dahin zu präzisieren sei: jene Konfiguration, in welcher die einzelnen Atome und Gruppen sich in ihren Schwingungen gegenseitig am wenigsten irritieren, ist die begünstigte. Schliesslich gelang es mir ja auch, zu zeigen, dass unter Anwendung von Druck und einer höheren Temperatur, sich die Gruppen auch in die ihnen unbequeme Lage zwingen lassen, dass aber von den oben skizzierten Symbolen nur ein Derivat aufgefunden werden konnte. Da demnach bei der Bildung von geometrischisomeren und von strukturisomeren Körpern, ausser der bekannten chemischen Affinität, noch besondere, durch die räumliche Lagerung und Formen der einzelnen Atome und Komplexe bedingte, dynamische Verhältnisse mitspielen, so soll dieser Ausdruck für jene Beziehungen, welche sich aus den Affinitätsverhältnissen im alten Sinne allein nicht erklären lassen, beibehalten werden. Im speziellen Teil werden wir Gelegenheit haben, den Verlauf vieler Prozesse von dem eben präzisierten Gesichtspunkt aus zu betrachten und ebenfalls auf einzelne Fälle hinzuweisen, welche sich mit dem, was ich mir unter «dynamischer Isomerie» vorstelle, decken.

Das Jahr 1890 brachte schliesslich noch zwei speziell der Stereochemie gewidmete Abhandlungen, von denen die eine lediglich

referierender Natur ist: *Robert B. Warder:* «Recent Theories of Geometrical Isomerism»[1])

Dieselbe stellt die bekannten Theorieen zusammen und bringt am Schlusse einen bibliographischen Teil, welcher sich vorteilhaft durch eine übersichtliche und fleissig zusammengetragene Gruppierung der Litteraturzitate auszeichnet.

Die andere, die Habilitationsschrift *K. Auwers'*[2]) ist betitelt: «Die Entwickelung der Stereochemie. Theoretische und experimentelle Studien.» Die letzteren beziehen sich auf die Isomerie der Benziloxime und werden daher im speziellen Teil dieses Buches zu erwähnen sein. Der 52 Seiten umfassende I. Teil: «Die bisherige Entwickelung der Stereochemie» behandelt zunächst die Theorieen von *Le Bel, van't Hoff* und *A. v. Baeyer* und bringt dann die Spekulationen *Wunderlich*'s in Beziehung zu den genannten Theorieen. *Auwers* ist der Meinung, dass die *Wunderlich*'sche Auffassungs- und Darstellungsweise, welche stetig die räumliche Ausdehnung und stoffliche Natur der Atome berücksichtigt, den Vorzug vor der im Allgemeinen üblichen verdiene. Mit Hülfe derselben könne man sich von einer Reihe chemischer Verhältnisse weit konkretere und mit den Thatsachen besser übereinstimmende Vorstellungen bilden, was speziell an der Frage nach dem Wesen der mehrfachen Bindung der Kohlenstoffatome erläutert wird. Nach *Wunderlich*'s Ansicht wird der Sitz der Affinitätseinheit des tetraëdrische Form besitzenden Kohlenstoffatoms nicht in die Ecken *(Wislicenus)*, sondern in die Schwerpunkte der Seitenflächen verlegt. Danach können sich zwei Kohlenstoffatome nur im Fall der einfachen Verkettung gegenseitig berühren, während bei doppelter und dreifacher Bindung eine Berührung ausgeschlossen ist. Es wird sodann versucht, die Stärkeverhältnisse der mehrfachen Bindungen mit Hülfe der *Wunderlich*'schen Hypothese zahlenmässig zu berechnen.

Die Stärke der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome verhält sich zu derjenigen der dreifachen Bindung

$$B_2 : B_3 = 3{,}56 : 1.$$

Dieser Berechnung liegt die Annahme tetraëdrischer Gebilde zu Grunde. Haben die Kohlenstoffatome Kugelform, so ergiebt sich das Verhältnis

$$B_2' : B_3' = 1{,}65 : 1.$$

---

[1]) Proceedings of the American Association for the Advancement of Science, XXXIX, 21 Seiten.

[2]) Heidelberg, *Carl Winter*'s Universitätsbuchhandlung.

Die gefundenen Zahlenverhältnisse bezeichnet *Auwers* mit Recht als ganz willkürliche, da sie nur Geltung haben, wenn die Kohlenstoffatome wirklich die den Berechnungen zu Grunde gelegten Formen besitzen, wenn sich die Atome bei gegenseitiger Bindung wirklich bis zur Berührung der Massen einander nähern, und wenn wirklich die Wirkung der chemischen Affinität proportional dem Quadrat der Entfernung abnimmt.

Jedenfalls ergeben die *Wunderlich*'schen Vorstellungen, dass eine doppelte Bindung nicht gleich der Summe von zwei einfachen sein kann und dass eine dreifache Bindung schwächer ist als eine doppelte. Des weiteren referiert *Auwers* über die *Wislicenus*'schen Entwickelungen und die gegen dieselben erhobenen Einwände von *Michael, Anschütz, Erlenmeyer* u. a., sowie über die räumlichen Konfigurationen der Benzolmolekel. Im III. Teil der Schrift ist der «Versuch einer Erweiterung der *van't Hoff—Le Bel*'schen Theorie» gemacht.

Auwers meint, dass die Vorstellungen über «tautomere Körper» und deren «desmotropische Zustände» einer Anschauung entsprechen, nach welcher man erwarten darf, dass «unter dem Einfluss der in einem Moleküle wirksamen Kräfte mehrere Gleichgewichtszustände sich herstellen können, denen unter günstigen Verhältnissen selbständige, stereochemisch isomere Erscheinungen zukommen. Diese Auffassung deckt sich fast ganz mit dem, was ich als «dynamische Isomerie» bezeichnet habe.

Wie die desmotropen Körper werden auch diese eben geschilderten einen verschiedenen Grad von Stabilität besitzen und die weniger begünstigten Modifikationen werden sich mehr oder weniger leicht in die «begünstigte» Konfiguration überführen lassen. Im chemischen Verhalten werden diese Substanzen völlig übereinstimmen bis auf solche Verschiedenheiten, welche sich auf die ungleiche Lage der einzelnen Substituenten zu einander in den verschiedenen Konfigurationen zurückführen lassen.

Es werden sodann die «Hauptlagen» berechnet.

Für (a_3) C—C (a'_3) : zwei.

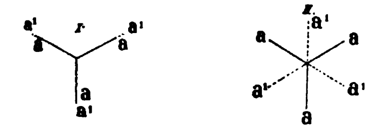


Fig. 183.

Diese sollen aber als identisch angesehen werden, weil die Differenz in den Entfernungen von a zu a' in den verschiedenen Fällen nur unbedeutend ist.

Für (a_2b) C—C (a_2b') sind sechs geometrische Hauptlagen denkbar.

Fig. 184.

III^a und III^b, sowie IV^a und IV^b sind völlig gleichwertig.

Der grösste Unterschied besteht zwischen I und II, aber auch III und IV können «in besonders günstigen Fällen» einer besonderen Verbindung entsprechen, so dass dann die Zahl der möglichen Isomeren auf vier steigen kann.

Für

$$\begin{matrix} a \\ a \\ b \end{matrix} > C - C < \begin{matrix} a^1 \\ a^1 \\ b \end{matrix} \quad \text{gesetzt:} \quad \begin{matrix} A \\ b \end{matrix} > C - < \begin{matrix} A^1 \\ b \end{matrix}$$

ergiebt sich die Möglichkeit von drei stereochemischen Modifikationen,

I. II. IIIa. IIIb.

Fig. 185.

welche für die Isomerie der Benziloxime zu berücksichtigen sind.

Endlich für (a b c) C—C (a′ b′ c′) existieren sechs geometrische Hauptlagen, aus denen zwölf verschiedene Gleichgewichtslagen resultieren, wenn man in dem einen System zwei Substituenten mit einander vertauscht.

Fig. 186.

Der Uebergang der einen Form durch Drehung in die andere würde, ohne die Annahme des «Platzwechsels», z. B. die Umlagerung der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, zu erklären gestatten, wobei die Isomerie derselben nicht mehr in der «Reihenfolge» der Substituenten, sondern in der verschiedenen räumlichen Lagerung zu suchen wäre.

Einen ähnlichen Gedanken entwickelte *A. v. Baeyer*[1]) und führte ihn an den Fällen der Hexahydrophtalsäuren, Dimethylbernsteinsäuren und der Hydrobenzoine durch. Diese Details werden wir bei den einzelnen Verbindungen bringen; hier soll nur die Ansicht *v. Baeyer's* hervorgehoben werden, dass die «Fernewirkung» (innermolekulare Attraktion von *Wislicenus*) eine Kraft sei, die der chemischen Affinität bei direkter Bindung ähnlich ist und dass man bei der Schwierigkeit die Grössen der Nahewirkung zu bestimmen, umgekehrt, wie es *Wislicenus* gethan, zunächst aus dem Verhalten der Körper die meistbegünstigte Stellung, daraus die Grösse der Fernwirkung und endlich aus letzterer die der Nachwirkung ableiten könne.

Während nach *Wislicenus* die begünstigte Konfiguration daraus abgeleitet wird, dass CH_3 das COOH stärker anziehe als CH_3, glaubt *v. Baeyer,* dass CH_3 eine andere CH_3-Gruppe stärker anziehe als COOH, und er führt dafür namentlich die grössere Beständigkeit des Aethans gegenüber der Essigsäure an.

Ich will hier gleich anfügen, dass die *v. Baeyer'*schen Vorstellungen über die gegenseitige Umlagerung gesättigter geometrisch isomerer Substanzen einer weiteren Entwickelung fähig und von mir zur Erklärung des Verhaltens der substituierten Bernsteinsäuren mit herangezogen worden sind. Aus dem Studium des genannten Verhaltens

---

1) Ann. der Chem. 258, p. 182.

haben sich folgende Grundsätze für die «Konstruktion der begünstigten Konfigurationen» ableiten lassen: [1])

I. Carboxyl wird von Carboxyl abgestossen *(Wislicenus)*.

II. Methyl wird von Methyl nur unbedeutend abgestossen (angezogen: *v. Baeyer)*.

III. Carboxyl wird von Methyl abgestossen (angezogen: *Wislicenus)*.

Die Nichtexistenz mancher Substanzen, welche in geometrisch isomeren Typen konstruierbar sind, wurde auf die «Kollisionen» der sich abstossenden Gruppen zurückgeführt, was im speziellen Teil bei der Erklärung des Verhaltens der zweibasischen Säuren näher mitgeteilt ist.

Auf der 63. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Bremen[2]) hielt *C. Willgerodt* einen Vortrag: «Stereochemische Betrachtungen über Elemente der Stickstoffgruppe», in welchem er die Ergründung der richtigen Raumformel wegen der Plurivalenz der betreffenden Elemente als schwierig bezeichnet. Er betont sodann, dass die Einen unter den Chemikern annehmen: die Atome der Elemente haben eine bestimmte bleibende, unvernichtbare Valenz, bedingt durch die Form der kleinsten Teilchen und erscheinen dadurch minderwertig, dass durch bestimmte Einflüsse (z. B. Bewegung) nicht alle Valenzen verwendet werden. Die Andern fassen die Atome in Wirklichkeit als wechselwertig auf, d. h. bestimmte Valenzen verschwinden unter Umständen total oder werden unter anderen Bedingungen regeneriert. Die erstere auch von *van't Hoff* vertretene Ansicht hält *Willgerodt* für die plausibelste. Nach *van't Hoff* hängt die Wirkung der Atome in grosser Entfernung aufeinander nur von der Masse und der Entfernung ab, während in den kleinen Entfernungen innerhalb der Molekel die Wirkung von Form und Bewegung in den Vordergrund tritt und dadurch Affinität und Valenz, d. h. chemische Wirkung entstehen. Die denkbar möglichen Konfigurationen dreiresp. fünfwertiger Atome werden sich auf folgende Grundverhältnisse zurückführen lassen:

a) die drei Valenzen der dreiwertigen Atome A^{III} liegen in einer Ebene;

b) die drei Valenzen der dreiwertigen Atome A^{III} liegen in verschiedenen Ebenen.

---

[1]) Berl. Ber. XXIV, 1085.

[2]) September 1890. Ref. Chem. Centralblatt 1891, I, 738.

Bei den fünfwertigen Atomen A^V können die Valenzen liegen:

a) 5 in einer Ebene;
b) 4 in einer Ebene;
c) 3 in einer Ebene;
d) 2 in einer Ebene;

} hieraus entwickeln sich verschiedene stereometrische Figuren, z. B. aus c) das von *Willgerodt* schon früher angegebene Doppeltetraëder:

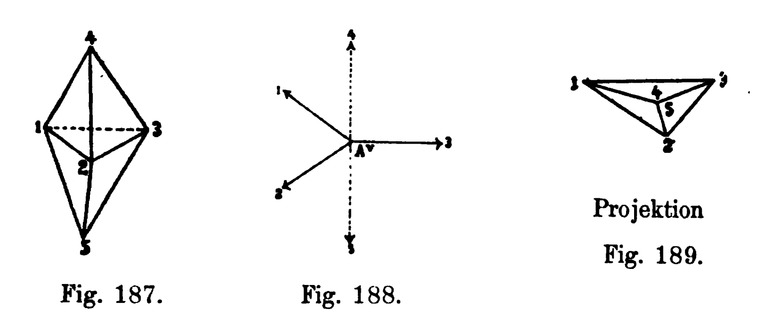


Fig. 187. Fig. 188. Projektion Fig. 189.

Bei Anwendung der Projektionen der Konfigurationen erhält man unter Zugrundelegung des Doppeltetraëders:

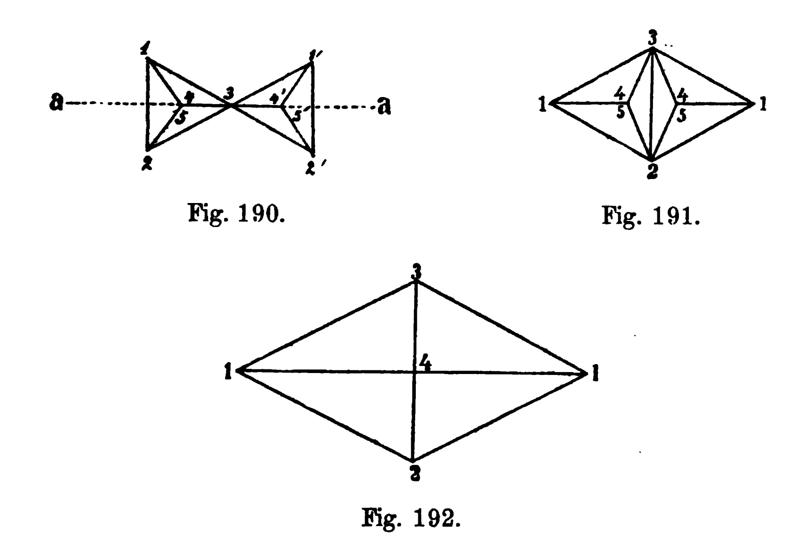


Fig. 190. Fig. 191.

Fig. 192.

Fig. 190 (einfache Verbindung fünfwertiger Atome) vollkommen um die Axe a . . . a drehbar, Bewegung der bei 3 zusammenstossenden Kanten gegeneinander.

Fig. 191 (Verkettung fünfwertiger Atome durch Zusammenstoss zweier Seiten der Basisdreiecke): Undulationen um das gemeinschaftliche Band (2, 3) der Atome.

Fig. 192. Bewegung der Einzelatome unmöglich.

A. Verbindungen von einem plurivalenten Atome $A^{III, V}$ mit

α) dreiwertigen Atomen A^{III}:

I. A^{III} Verbindungen mit drei einwertigen Radikalen und zwar:

a) mit gleichen Radikalen: z. B. $A^{III} H_3, Cl_3, B_3, J_3$ (Alkyl)$_3$. Die Radikale höchst wahrscheinlich an die Ecken der Basis 1, 2, 3 angelagert, letztere wahrscheinlich immer ein gleichseitiges Dreieck;

b) mit ungleichen Radikalen: z. B. 1, 2, 3 Alkylen, Hydroxylamin $H_2N(OH)(A^{III}$ in der Mitte des gleichseitigen Dreiecks 1, 2, 3.)

II. A^{III} Verbindungen mit ein- und zweiwertigen Radikalen bezw. Atomen.

a) Verbindungen der Formel X^I A^{III} O.

1) X = H, M^I, Cl, Br, OH): Nitrosylsäure (HN = O) und ihre Salze, Nitrosylhaloide und salpetrige Säure mit ihren Salzen. Die Reaktionen der letzteren deuten auf stereometrisch tautomere, resp. desmotrope Verbindungen der Konfigurationen Fig. 193 und 194:

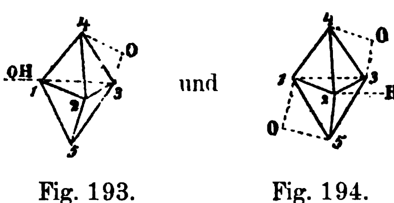


Fig. 193. Fig. 194.

2) X = ein kohlenstoffhaltiger Rest und C direkt durch eine Valenz mit A z. B. N verbunden:

Wahre Nitrosoverbindungen $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-N=O$

stabile labile Form.

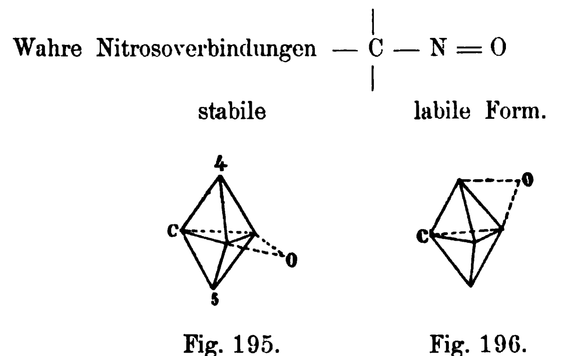


Fig. 195. Fig. 196.

b) Verbindungen der Formel $X^I - A^{III} = C$: (Oxime: H—O—N=C). Isomerie und Reaktionen nach folgenden Symbolen:

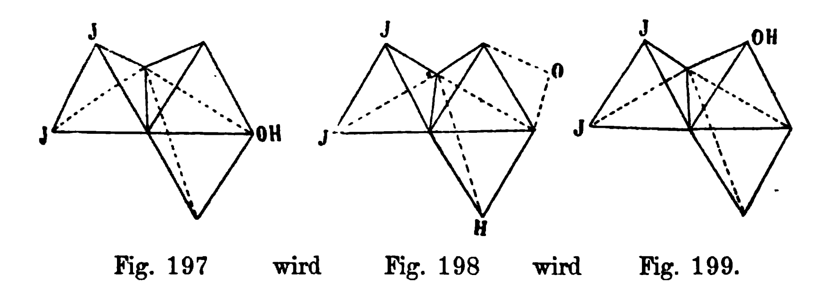


Fig. 197 wird Fig. 198 wird Fig. 199.

III. A^{III} Verbindungen mit dreiwertigen Radikalen bezw. Atomen, z. B. Blausäure, Nitrile R'—C≡N.

β) Verbindungen mit fünfwertigen Atomen A^V. Die drei Valenzen der Basis der fünfwertigen Konfiguration sind unter sich gleich, aber verschieden von den beiden unter sich ebenfalls gleichen Polvalenzen.

I. A^V. Verbindungen mit fünf einwertigen Radikalen bezw. Atomen.

a) Verbindungen mit fünf gleichen; b) mit ungleichen einwertigen Radikalen:

1) $A^V X^I_4 Y^I$: (Ammoniumsalze) beide Pole durch ein H und durch den Rest der Säure besetzt.
2) $A^V X^I_3 Y^I_2$: (z. B. $As(CH_3)_3Cl_2$) die Halogenatome an den beiden Polen.
3) $A^V X^I_3 Y^I Z$: (Tetralkylammoniumjodide).
4) $A^V X^I_2 Y^I_2 Z^I$: Ammonium- und analoge Verbindungen mit zwei und zwei gleichen Alkylen.

II. A^V Verbindungen mit ein- und mehrwertigen Radikalen bezw. Atomen:

a) mit einem Sauerstoffatom $A^V X^I_3$ O: z. B. PCl_3O, $Sb(CH_3)_3O$, O mit den Polen 4 und 5 verbunden.

Da Trialkylamine weder solche Sauerstoff- noch Schwefelderivate geben, so kann geschlossen werden, dass die Höhe der Einzeltetraëder der verschiedenartigen Atome der Elemente der Stickstoffgruppe verschieden und beim Stickstoff selbst so gross ist, dass die Valenzen der zweiwertigen Atome nicht reichen, beide Polstickstoffvalenzen gleichzeitig zu berühren.

b) Verbindungen mit mehreren Sauerstoffatomen:

Salpetersäure und Nitrogruppe:

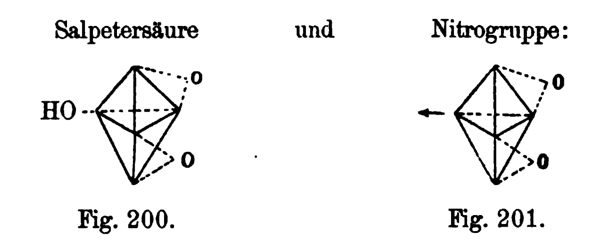


Fig. 200. Fig. 201.

B. Verbindungen mit zwei direkt zusammenhängenden plurivalenten Atomen der gleichen Gruppe:

Hydrazin, Azoverbindungen Fig. 190, 191, 192.

Schliesslich weist *Willgerodt* noch darauf hin, dass bei der Rotation der Atome und Atomsysteme auch die Zentrifugalkraft (Tangentialkraft) zu berücksichtigen sei.

Während die Entdeckung neuer Isomerien bei den oximartigen Verbindungen in raschem Tempo erfolgte, dauerte es geraume Zeit, bis die erste gut beglaubigte Thatsache an's Licht geführt wurde, welche die Isomerieverhältnisse am Stickstoff in ähnlicher Weise, wie dies in zahlreichen Fällen beim Kohlenstoff geglückt war, nachgewiesen hätte. Das asymmetrische Kohlenstoffatom hatte oft zu optisch aktiven Verbindungen geführt, das asymmetrische Stickstoffatom aber, dessen Derivate möglicherweise auch die Ebene des polarisierten Lichtes hätten drehen müssen, enthüllte sich nach dieser Seite hin erst im Jahre 1891 und zwar: *Le Bel*.

Gelegentlich der Entdeckung[1]) der optischen Aktivität von Derivaten des Chlorammoniums äussert sich *Le Bel*[2]) folgendermassen:

«Ich habe gezeigt, dass die unveränderliche Form der Molekel und das Fehlen von Vertauschungen bei den Substitutionsgruppen nicht notwendigerweise die Existenz von mehreren Isomeren herbeiführen, da man stets zugeben kann, dass nur eins der theoretisch möglichen Isomeren beständig ist. Die unveränderliche Form der Molekel erzeugt das Dehnungsvermögen eines Derivates mit vier ungleichen Radikalen. Im Anfang der Reihe giebt es keine Isomeren: Methyläthylpropylammonium ist nicht zerlegbar. Hieraus geht hervor, dass bei den Anfangsgliedern der Reihe die Form der Molekel veränderlich ist. Erst von einer gewissen Grenze an erreicht die Molekel die innere Stabilität:

---

1) Vgl. den speziellen Teil dieses Buches.

2) Notice sur les travaux scientifiques. Paris 1891, p. 13.

Isobutylaethylpropylmethylammoniumchlorür existiert in zwei Formen. Diese Erscheinung kann verstanden werden, wenn man Rücksicht nimmt auf die Ausdehnung oder die «Repulsivzonen» der substituierenden Alkoholradikale.

Diese Ansichten *Le Bel*'s über die «Repulsivzonen» und die Ausdehnung der Alkylgruppen stehen in schönem Einklang mit den oben von mir entwickelten Begriffen der «Kollision».

Derivate des Chlorammoniums mit zwei gleichen Radikalen sind nicht zerlegbar; die gleichen Radikalen haben also identische Lage, d. h. die Molekel besitzt eine Symmetrieebene senkrecht zu der Linie, welche die beiden Radikale verbindet.

Le Bel versuchte ferner[1]) die *Ladenburg*'sche Theorie zu kontrolieren. Nach derselben sollen Isomere erhalten werden, je nachdem man reagieren lässt:

$$N\begin{matrix}\diagup Y\\ -Z\\ \diagdown W\end{matrix} + X\,J \quad \text{oder} \quad N\begin{matrix}\diagup X\\ Z\\ \diagdown W\end{matrix} + Y\,J.$$

Das Studium der Platindoppelsalze des aus Benzyldiaethylamin und Jodaethyl, andrerseits aus Triäthylamin und Benzylchlorid erhaltenen Produktes ergab jedoch keine Isomerien.

Schryver[2]) hält quarternäre stereoisomere Ammoniumverbindungen für existenzfähig und nimmt an, dass sich die Isomerie in der Verschiedenheit der Krystallform äussere, wie er solche bei den im speziellen Teil dieses Buches angeführten Verbindungen beobachtet hat.

M. Teplow[3]) hält auf Grund seiner «Knotentheorie» die Konstruktion einer Theorie der Lagerung der Elemente im Raume für durchführbar, während eine Theorie der geometrischen Lagerung der Atome für alle Elemente und ihre Verbindungen zu konstruieren unmöglich sei.

Seine Theorie[4]) geht von der Annahme aus, dass der elektropositive Zustand die lebendige Kraft der Aetherschwingungen in einer der drei zu einander senkrechten Richtungen sei, der elektronegative dagegen in den beiden anderen Richtungen. Der Stoff aller Körper (Elemente und Verbindungen) ist passiv und wird von dem aktiven Aether durchdrungen und umspült. Die Aktivität des letzteren liegt in seiner stetigen Schwingungsbewegung. Je nachdem

---

[1]) Bull. soc. chim. (3) IV, p. 104.

[2]) Chem. News, 63, 174.

[3]) Journ. d. russ. phys. Chem. Ges. 20. Beil. zu Heft 4 u. 5. Ref. Chem. Centralbl., 1891, I. 127.

[4]) «Die Schwingungs-Knotentheorie der chemischen Verbindungen.» Aus dem Russischen übersetzt von *Jawein*, Petersburg 1885.

in den Atomen der Stoff längs der Axe am stärksten oder am schwächsten verdichtet ist, ist das daraus zusammengesetzte Element entweder elektropositiv oder elektronegativ. Hieraus werden die räumlichen Lagerungen konstruiert. Für das Wasser H_4O_2 ergiebt sich folgende Vorstellung: Die vier Wasserstoffatome umgeben den Knoten der Aetherschwingungen, welche den aus zwei O bestehenden Stiel durchdringen. Die Anwendung dieser Vorstellung auf die speziellen Fälle, z. B. den Uebergang der Fumarsäure in Bernsteinsäure, werden wir noch im speziellen Teil berücksichtigen.

Mittlerweile hatte *Wislicenus* eine Reihe von Experimentaluntersuchungen veröffentlicht, welche die von ihm aufgestellten Spezialhypothesen durch die Thatsachen verifizieren sollten. Die dabei studierten Reaktionen werden im speziellen Teil dieses Buches ihre Erwähnung finden. Insbesondere haben sich bei dem Tolantetrachlorid Schlüsse ergeben, welche *Blank*[1]) im Einklang mit *Wislicenus* dahin zusammenfasst, dass von den drei nicht kongruenten Konfigurationen:

$$\begin{array}{ccc}
\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6H_5-C-Cl \\ | \\ Cl-C-Cl \\ | \\ C_6H_5 \end{array} &
\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6H_5-C-Cl \\ | \\ Cl-C-C_6H_5 \\ | \\ Cl \end{array} &
\begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6H_5-C-Cl \\ | \\ C_6H_5-C-Cl \\ | \\ Cl \end{array} \\
I & II & III
\end{array}$$

bei sehr niederer Temperatur nur I und II vorhanden sind. Mit steigender Temperatur aber trete ein mit der Dissociation vergleichbarer Rotations-Vorgang ein, wobei die unbegünstigte Konfiguration III häufiger auftrete.

Die Anzahl der der unbegünstigten Konfiguration entsprechenden Molekeln wird so lange wachsen, bis in allen Molekeln Rotationen der beiden Kohlenstoffsysteme umeinander stattfinden: In diesem Momente enthält das Tetrachlorid ungefähr auf zwei Molekeln begünstigter eine der weniger begünstigten Modifikation, was mit dem Verhalten gegen Zink übereinstimmt.

A. Eiloart[2]) nennt den soeben erwähnten, von *Blank* gelegentlich seiner Versuche mit dem Tolantetrachlorid gegebenen Umriss einer Theorie: «Dissociationstheorie der Rotation». Nach derselben ist die

---

[1]) Ann. d. Chem., 248, 21.

[2]) Journ. f. pr. Chemie. 43, 124.

begünstigte Konfiguration diejenige, welche die Molekeln anzunehmen streben infolge der Thätigkeit der lenkenden Affinitäten ihrer Komponenten. Diese Konfiguration behalten sie, wenn die Wärmebewegung nicht zu gross ist. Ist die Wärmebewegung stark genug, die lenkenden Affinitäten zu überwinden, so fängt die Drehung an. Die freie Rotation aller Molekeln wird erst bei sehr hoher Temperatur eintreten. Hört mit abnehmender Temperatur die Rotation auf, eine allgemeine zu sein, so wird irgend eine Konfiguration anfangen begünstigt zu sein; die lenkenden Affinitäten gewinnen wieder die Oberhand. Beispielsweise sind unter 100 Molekeln Tolantetrachlorid in alkoholischer Lösung bei 20° etwa 92 von Rotation berührt, während 8 in der begünstigten Lage sich befinden (berechnet nach den von *Blank* gefundenen Ausbeuten).

A. H. Friedburg[1]) betrachtet die chemische Kraft als abhängig von dem Atomgewicht, der Valenz und der Richtung der Kraft zwischen den Atomen. Ist die chemische Kraft das Resultat von Aetherschwingungen, welche mit Elementaratomen in Berührung kommen, so ist es klar, dass diese Kraft leichter die leichteren Atome als die schwereren zusammenhalten wird. Von diesen Verhältnissen wird auch die Stabilität einer chemischen Verbindung beeinflusst. Das H-Atom ist vierzehnmal leichter als das N-Atom, es wird daher nicht im Stande sein, die Valenzen des N von ihrer ursprünglichen Richtung abzulenken. Die drei H-Atome im NH_3 sind daher symmetrisch zu dem N-Atom angeordnet. Die viel schwereren Cl-Atome des Chlorstickstoffes beeinflussen die Richtung der Valenzen des Stickstoffes. So entsteht eine Verbindung, in welcher die Cl-Atome sich nahe genug sind, um eine Cl-Molekel bilden zu können und in welcher ausserdem die Valenzen des Stickstoffs die Neigung haben, ihre ursprüngliche Richtung wieder anzunehmen, um sich mit einem andern ebenso sich verhaltenden N-Atom zu einer Molekel zu vereinigen. Sauerstoffmolekeln enthalten dipolare Atome, welche freie Rotation um eine Valenzaxe gestatten. Diese Rotation besteht in dem trivalenten Stickstoff nicht.

In einer Monographie «Exakte Prinzipien der Chemie»[2]) will *B. Franke* das Gravitationsgesetz dahin abgeändert wissen, dass

[1]) Journ. of the American Chem. soc. 12, 292. Ref. Chem. Centralblatt 1891, I. 117.

[2]) Leipzig G. Fock; Ref. Chem. Centralblatt, 1891, I, 527.

die Grösse der Schwerkraft mit dem Wachsen der Entfernung zunehme, und behauptet, dass nach dieser Abänderung die chemischen Erscheinungen auf die allgemeine Anziehung zurückgeführt werden können und dass zwischen den einzelnen Atomen nicht nur anziehende sondern auch abstossende Kräfte wirken. —

E. Bamberger[1]) sieht die Ursache der Erscheinung, dass Pyrrol, Thiophen und ein Teil der Indolderivate keine Salze bilden oder sich nicht mit Halogenalkylen verbinden, in der vorhandenen zentrischen Bindung.

S O NH NH CH CH

CH CH HC CH NH Pyrrol

H_2C CH H_2C CH NH Pyrrolin

H_2C CH_2 H_2C CH_2 NH Pyrrolidin

Fig. 202.

Die vierte und fünfte Stickstoffvalenz und die dritte und vierte Schwefelvalenz beteilige sich als «potentielle» an derselben. Mit der Addition z. B. von Wasserstoff wird das «hexazentrische» Gleichgewicht gestört und das hydrierte Produkt kann Salze bilden und sich mit Halogenalkylen vereinigen.

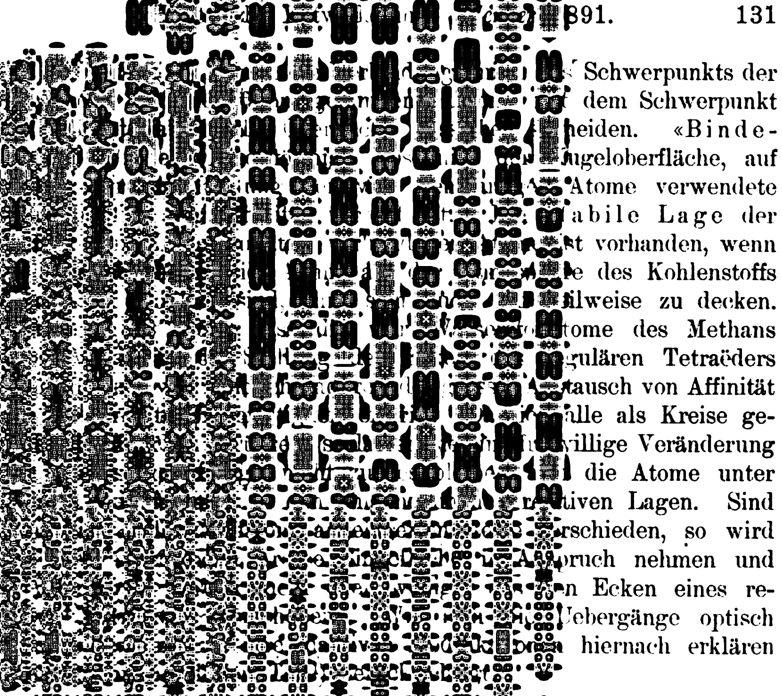
Unter dem Titel «Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz» veröffentlichte *A. Werner*[2]) eine neue Anschauung über die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffatoms und des dreiwertigen Stickstoffatoms.

Die **Affinität** ist nach *Werner* eine vom Zentrum des Atoms gleichmässig nach allen Teilen seiner Kugeloberfläche wirkende anziehende Kraft. Die **Valenz** bedeutet ein von Valenzeinheiten unabhängiges empirisch gefundenes Zahlenverhältnis. «**Valenzorte**»

---

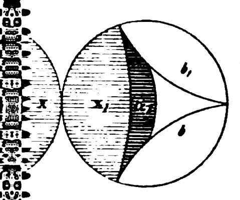
[1]) Berl. Ber. XXIV, 1758.

[2]) Vierteljahrsschrift der Züricher naturforschenden Gesellschaft XXXVI.



Schwerpunkts der
dem Schwerpunkt
heiden. «Binde-
ugeloberfläche, auf
Atome verwendete
abile Lage der
st vorhanden, wenn
e des Kohlenstoffs
ilweise zu decken.
tome des Methans
gulären Tetraëders
tausch von Affinität
älle als Kreise ge-
villige Veränderung
die Atome unter
tiven Lagen. Sind
rschieden, so wird
pruch nehmen und
n Ecken eines re-
Uebergänge optisch
hiernach erklären

sen dar:



g. 204.

espektiven Atomen
lenstoffatome, aus-
t der zur Erzeu-
pruch genommene.
04 auf den Kugel-
Bindungszonen der
genseitig absättigen
toffatome um ihre

Verbindungsaxe hinderlich zu sein, weil sich dieser Affinitätsaustausch in allen Stellungen der beiden Kohlenstoffatome ganz gleich vollziehen kann. Die mit α und α_1 bezeichneten Affinitätsbeträge dagegen können sich nur dann gegenseitig binden, wenn die Partialsysteme $C^{a}_{a_1}$ und $C^{b}_{b_1}$ sich in der in der Figur dargestellten Stellung befinden. Die Drehung ist damit aufgehoben. Wird aber durch gewisse Kräfte die Bindung des Affinitätsbetrages α—α_1 überwunden, so wird die Drehung und dadurch der Uebergang des einen Raumisomeren in das andere möglich sein. Diese «gewissen Kräfte» sind Wärmezufuhr, ferner die katalytische Wirkung von Wasser, Jod etc. «Durch die Jodatome wird der die spontane Drehung der beiden Kohlenstoffatome verhindernde sich gegenseitig bindende Affinitätsbetrag (α α_1) teilweise in Anspruch genommen, also geschwächt und schliesslich vollständig überwunden durch das Bestreben der COOH-Gruppen sich möglichst nahe an das Wasserstoffatom zu stellen.» (Maleïn-Fumarsäure.)

Die doppelte und dreifache Bindung ist stärker als die einfache (Gegensatz zur *Baeyer*'schen Spannungstheorie). Die Leichtigkeit, mit welcher gewisse Atome sich an ungesättigte Verbindungen addieren, wird folgendermassen erklärt.

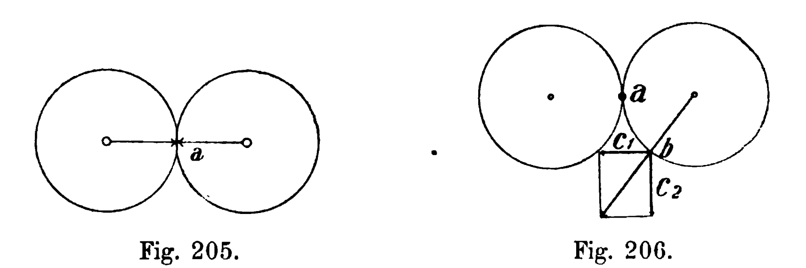


Fig. 205. Fig. 206.

Am Berührungspunkt a der halben Kohlenstoffatome wird der daselbst zur Wirkung kommende Affinitätsbetrag vollständig abgesättigt; auf jedem andern Punkte z. B. b jedoch nur eine Komponente c_1 der in b wirkenden Kraft ausgenützt, während c_2 gewissermassen noch verfügbar ist, also das Bestreben haben kann andere Atome anzuziehen. Je grösser die Bindefläche der beiden Kohlenstoffatome (Doppelbindung) wird, desto mehr solcher Punkte wird es geben, in denen nur kleine Komponenten der Affinität ausgenützt werden; die nicht abgesättigten, wie c_2, werden nach Zahl und Grösse wachsen, und damit wird das Bestreben wachsen, andere Atome anzuziehen.

Propan und Trimethylen sind folgendermassen gedacht:

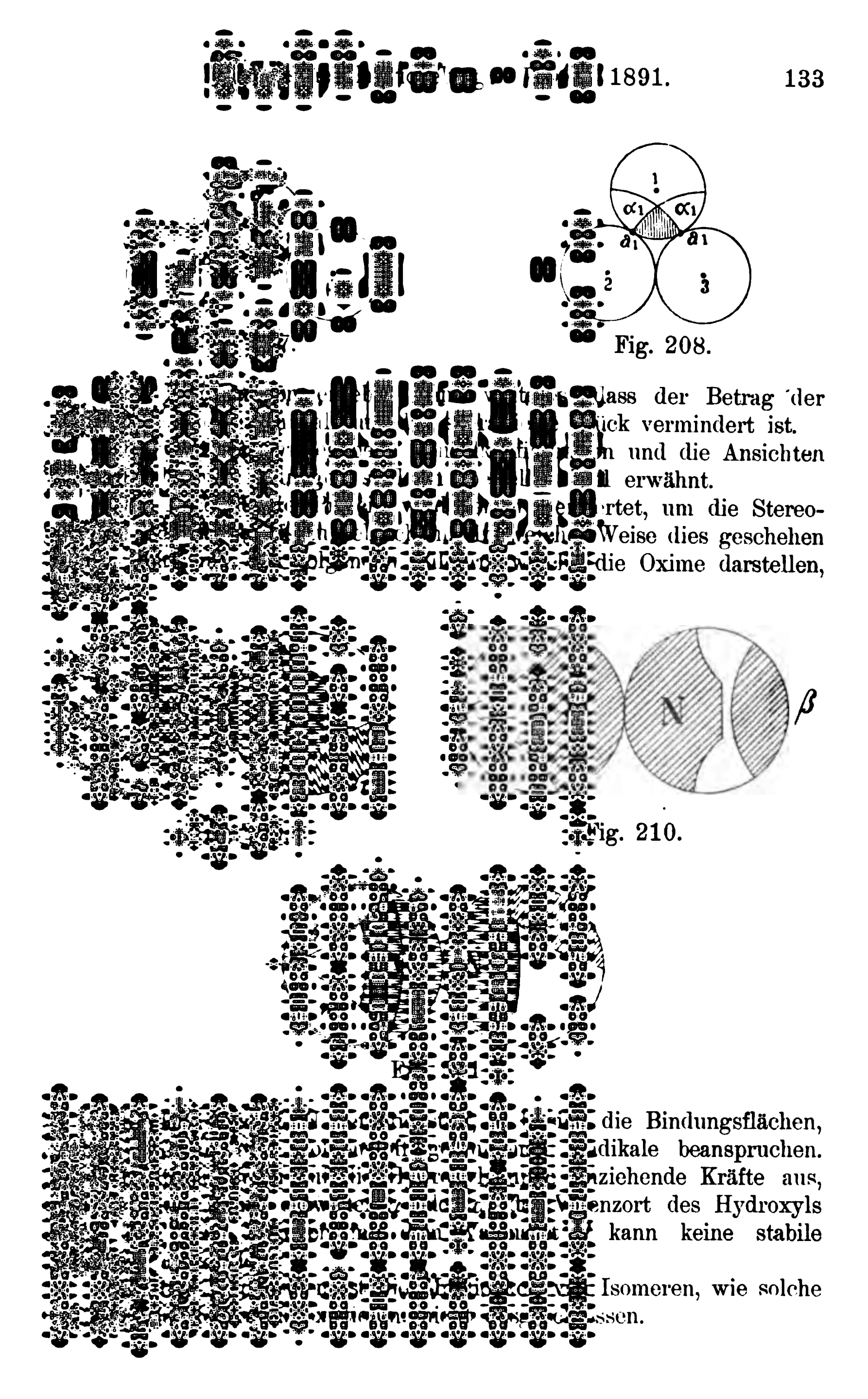


Fig. 208.

…ass der Betrag der …ick vermindert ist. …n und die Ansichten …l erwähnt.

…rtet, um die Stereo- …Weise dies geschehen …die Oxime darstellen,

Fig. 210.

… die Bindungsflächen, …dikale beanspruchen. …ziehende Kräfte aus, …nzort des Hydroxyls … kann keine stabile

… Isomeren, wie solche …ssen.

Endlich wird noch der Versuch gemacht, die Abspaltung von Kohlensäure und die leichte Reaktionsfähigkeit der sog. α-Wasserstoffatome in den Säuren zu erklären.

Da in den COOH-Gruppen der Hauptbetrag der Affinität des Kohlenstoffatoms durch Sauerstoff in Anspruch genommen ist, so bleibt für die Bindung eines weiteren Kohlenstoffatoms nur ein geringer Teil übrig, daher die leichtere Sprengung.

Ebendaher bleibt auch am zweiten Kohlenstoffatom ein grösserer Teil übrig für die andern Elemente, es werden daher ungesättigte Komponenten der Gesammtaffinität vorhanden sein, die Wasserstoffatome werden daher leichter beweglich sein und sich durch leichte Substituierbarkeit auszeichnen.

Z. A. Skraup, welcher sich eingehend mit der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure[1]) beschäftigte, kommt zu dem Schluss, dass die *Wislicenus*'sche Hypothese in ihrer gegenwärtigen Fassung gewiss nicht richtig sei. Allerdings spielen bei der Umwandlung der Maleïnsäure Additionsprodukte eine wichtige Rolle und *Skraup* meint, dass der Uebergang in die gesättigte Verbindung katalytisch die Umlagerung veranlasse.

Die Prozesse, denen ein solcher katalytischer Einfluss zuzuschreiben ist, sind sehr mannigfaltig; sie haben das gemein, dass sie Aenderungen der chemischen Energie herbeiführen und, soweit ein Urteil möglich ist, exothermisch verlaufen. Der Uebergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ist aber auch exothermisch. Schliesslich meint *Skraup*, dass diese Verhältnisse eine gewisse Aehnlichkeit mit der Erscheinung der Resonanz oder auch denen der Influenz besitzen: bei manchen chemischen Prozessen entstehen Schwingungen, die im Stande sind, in anderen Molekeln, welche im gewöhnlichen Sinne chemisch unbeteiligt sind, wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Aenderung in der Struktur herbeiführen.

In Bezug auf die Doppelbindung[2]) meint *Skraup*, dass man ein Oszillieren um die Verbindungsaxe der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anzunehmen habe. Gehen diese Schwingungen über 90° hinaus, so kommen die «Valenzpunkte» des einen Kohlenstoffes in eine andere Anziehungssphäre. (Valenzpunkte sind die Bohrungen am Kugelmodell, in welche bei den *Kekulé-Baeyer*'schen Figuren die Drähte eingesteckt sind). Diese Schwingungen werden

---

[1]) Monatshefte für Chemie XII, 107.

[2]) l. c. p. 146.

die Folge von Anziehungs- und Abstossungskräften zwischen den Carboxylen und Wasserstoffatomen, beziehentlich zwischen den Valenzen der doppelten Bindung sein, und in der Regel geringe Elongation haben. Der Umschlag wird erst eintreten, wenn in Folge einer Art Resonanzwirkung Schwingungen, die durch nebenher laufende chemische Prozesse entstehen, die in der Molekel stattfindenden verstärken.

Neben dieser intramolekularen Bewegung soll in ungesättigten Verbindungen noch eine zweite Bewegungsart anzunehmen sein, die unter den Merkmalen der sogenannten doppelten Bindung das wesentlichste wäre.

Dieselbe soll in einer Art «Wälzen der Atome» in der Ebene, in welcher alle Valenzpunkte liegen, die der doppelten Bindung angehören, bestehen: zwei Valenzpunkte werden immer abwechselnd genähert und entfernt, und bei extremer Bewegung hat man dann räumlich genommen, abwechselnd auf der einen oder anderen Seite einfache Bindung, respektive freie Valenzen. Nach dieser Vorstellung könnte man den Wechsel in der Valenz in einer Aenderung der Bewegung der Atome suchen. —

Die neueste Zeit erbrachte Zeugnisse dafür, dass das Bedürfnis nach zusammenfassenden Darstellungen der stereochemischen Lehren mehr und mehr empfunden wurde. Ich selbst versuchte dasselbe zu befriedigen dadurch, dass ich den Forschungsergebnissen im «Jahrbuch der Chemie»[1]) einen etwas grösseren Platz zuerkannte; *van't Hoff*'s «Dix années dans l'histoire d'une théorie» sind von *W. Meyerhoffer*[2]) ins Deutsche übersetzt und durch die Aufnahme der inzwischen neu beobachteten Isomerieen vervollständigt worden, endlich erschien in russischer Sprache[3]) ein «Versuch zu einer Geschichte der Entwickelung stereochemischer Vorstellungen» von *Sch. M. Besredka.*

Von speziellen Erweiterungen der Stereochemie im Jahre 1892 seien hier noch folgende erwähnt.

W. Vaubel[4]) versuchte die Eigenschaften des Stickstoffs durch Annahme einer bestimmten Form, beziehungsweise einer bestimmten Anordnung der Bindungsrichtungen auszudrücken. Um hierzu zu ge-

---

[1]) Frankfurt, *H. Bechhold,* 1892.

[2]) Leipzig und Wien, *Franz Deuticke* 1892.

[3]) Odessa, Chemisches Laboratorium der Universität, 1892.

[4]) «Das Stickstoffatom», Giessen, *E. Ottmann,* s. Ref. Chem. Centr. 1892, I. 267.

langen, werden folgende Voraussetzungen gemacht: 1. Die Einheit der Materie, 2. die Tetraëderform des Kohlenstoffatoms, 3. die Richtigkeit der von *Vaubel* aufgestellten Konfiguration des Benzolkerns (s. den speziellen Teil dieses Buches unter «Benzol»). Die zu eruierende Form des Stickstoffatoms soll dann folgenden Forderungen genügen: 1. den Ersatz von einem Kohlenstoffatom in der Benzolkonfiguration und der gleichzeitigen derartigen Anlagerung, dass keine freie Verwandtschaft mehr übrig bleibt; 2. dem Ersatz von zwei Kohlenstoffatomen im Pyrrolring unter Freibleiben von einer Bindungseinheit; 3. der Fünfwertigkeit des Stickstoffs. — Hieraus ergiebt es sich, dass an der Form Winkel von 60° auftreten müssen, ferner Seiten, teils von der Grösse jener des Kohlenstofftetraëders, teils von der Grösse AB = 1,732 (Seite des Kohlenstoffatoms = 1). Die hierfür konstruierte Form erscheint in der Zeichnung folgendermassen (Fig. 212), verglichen mit dem Kohlenstofftetraëder (Fig. 213).

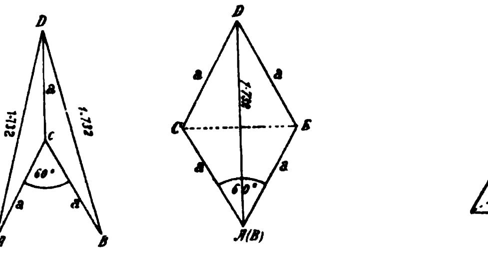


Fig. 212. Fig. 213.

Im Ammoniak würden dann die Stellen A, B und D von Wasserstoff eingenommen sein. Wie sich die Konfigurationen an anderen Stickstoffverbindungen hiermit in Einklang bringen lassen, muss im Original nachgelesen werden.

In Bezug auf den Stickstoff sei hier auch noch des merkwürdigen Isomeriefalles des Carbodiphenylimids gedacht, welchen *Schall* und *Paschkowetzky*[1]) näher studiert und durch die Stereoformeln:

```
R       R          R
|       |          |
N = C = N   und    N = C = N
                           |
                           R
```

[1]) Berl. Ber. XXV, 2880.

erklären wollen. Danach wäre die Isomerie eine ähnliche (cis und trans), wie bei den Körpern mit doppelt verbundenen Kohlenstoffatomen.

Die Nomenklatur dieser letzteren Klasse von Verbindungen hat durch die Prinzipien, welche die internationale Kommission für die Reform der chemischen Nomenklatur aufgestellt hat, eine schärfere Präzision erfahren. Die Ausdrücke «cis» und «trans» waren seither nur für die Typen:

```
a—C—b    a—C—b         a—C—b    a—C—b
  ||       ||            ||       ||
a—C—b    a—C—c         b—C—a    c—C—a
     cis                    trans
```

verständlich, für das Schema

```
a—C—c
  ||
b—C—d
```

aber fehlte eine Verständigung. Der Freundlichkeit des Herrn Geheimrats *A. von Baeyer* verdanke ich die Anwendung der oben erwähnten Prinzipien auf diesen Fall: «In dem zuletzt gezeichneten Schema braucht man nur zwei Substituenten der Lage nach zu kennen, da die Lage der anderen — unter Berücksichtigung der Formel — daraus folgt. Man wählt nun die längste gerade Kette von Kohlenstoffatomen aus und betrachtet nur die Teile, welche mit der doppelten vorbunden sind. Liegen diese beiden Teile auf einer Seite, so ist es «cis», sonst «trans»:

$$\begin{array}{ccc} CH_3—C—C_3H_7 & \quad & C_3H_7—C—CH_3 \\ \| & & \| \\ C_2H_5—C—C_4H_9 & & C_2H_5—C—C_4H_9 \\ \text{cis} & & \text{trans} \end{array}$$

Mit Sauerstoff beladene Ketten haben caeteris paribus nach ihrem Sauerstoffgehalt den Vorzug. Cl, Br, J, NO_2 u. s. w. zählen wie Wasserstoff, zuerst Cl, dann Br, dann J u. s. w. nach dem periodischen System». Da nach den neuen Prinzipien stets der Kohlenwasserstoff die Grundlage bildet, hat also C_2H_5 vor COOH den Vorzug.

Die von mir aufgestellten Prinzipien der «dynamischen Isomerie» und «dynamischen Wirkung der Radikale» haben indessen angefangen, auch bei anderen Körperklassen Berücksichtigung zu finden.

In einem Vortrag, den *H. E. Armstrong* am 19. Mai 1892 in der

Chemical Society zu London[1]) hielt: («Der Ursprung der Farbe. Die Farbe als Beweis isodynamischer Veränderung. Die Existenz isodynamischer Säuren») weist der Genannte darauf hin, dass die Isomerie mancher für geometrisch isomer gehaltenen Säuren auf eine Verschiebung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome werde zurückzuführen sein.

```
C—O—H              C=O
||                 |
C—C=O      =       C=C—O—H
  |                |
  O—H              O—H
```

Da *Armstrong* aber selbst zugiebt, dass zur Zeit kein Mittel vorhanden ist, um Säuren der letzteren Konstitution von Carboxylsäuren zu unterscheiden, so können wir uns mit der von ihm aus dieser Hypothese abgeleiteten Erklärung der Färbung chinonoidartiger Verbindung nicht näher beschäftigen. Nur eines will mir bedenklich erscheinen: der hier verwendete Ausdruck «isodynamisch». Derselbe kann zu Missverständnissen führen. Die in obigen Formeln zu Tage tretende Isomerie ist eine Strukturisomerie, im Speziellen eine «Desmotropie». Dass dynamische Verhältnisse in dem von mir früher charakterisierten Sinne die gegenseitige Umlagerung solcher Atomkomplexe erklären können, gebe ich gerne zu: aber wenn die dynamische Wirkung der Atomgruppen zu Strukturisomerie führt (Dialkylglutarsäuren neben Trialkalybernsteinsäuren)[2]), so bleiben diese Körper eben doch Strukturisomere.

In ähnlicher Weise, wie ich in der Bernsteinsäuregruppe aus den Thatsachen die zwischen Carboxylen und Alkylen vorhandene «Abstossung» abgeleitet habe, hat nunmehr *A. Hantzch*[3]) das Verhältnis des Hydroxyls zu den beiden in den unsymmetrischen Oximen vorhandenen Radikalen X und Y aufgeklärt:

```
X—C—Y          X—C—Y
  ||               ||
  N—O—H      H—O—N
```

Er stellt als ersten derartigen Versuch folgende nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch machende Skala auf:

1. $CH_2 \cdot COOH$	4. C_6H_5	7. C_6H_4X (ortho)
2. $CH_2 \cdot CH_2COOH$	5. C_6H_4X (m. od. p.)	8. $C_4H_3S(C_4H_3O)$
3. $COOH$	6. $C_6H_5 \cdot CO$	9. C_nH_{2n+1}
		10. CH_3.

[1]) vgl. Ref. Chemiker-Zeitg. 1892, p. 820, ferner Chem. News, 65, p. 285.

[2]) Berl. Ber. XXIV, 1084.

[3]) Berl. Ber. XXV, 2164.

Danach besteht der schärfste Gegensatz zwischen dem das Hydroxyl am stärksten «abstossenden» Methyl und dem es am stärksten anziehenden carboxylierten Methyl (CH_2COOH). In Bezug auf die Ursache dieser Abstossung erkennt *Hantzsch* an, dass ausser den elektrischen Gegensätzen («positiv» und «negativ») auch die räumlichen Dimensionen der Atome bezw. Atomgruppen in dem von mir[1]) angeführten Sinne der «Platzfrage» zu berücksichtigen seien.

Die «Konfiguration der Polymethylenringe» hat neuerdings noch *H. Sachse*[2]) besprochen. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen, die beim Hexamethylen mit der Möglichkeit der Existenz zweier Hexahydrobenzoësäuren rechnen, fasst er selbst folgendermassen zusammen:

Wenn wir voraussetzen:

1) dass die vier Affinitätspunkte des Kohlenstoffatoms in den Ecken eines regulären Tetraëders festliegen;

2) dass die Gleichgewichtslage eines einfach gebundenen Kohlenstoffatompaares diejenige ist, bei der die beiden Tetraëderschwerpunkte und der gemeinsame Affinitätspunkt in einer Geraden liegen;

3) dass die Ablenkungsarbeit schneller wächst als die Entfernung der beiden Schwerpunkte abnimmt;

so können wir die Normalkonfigurationen der Methylenringe rechnerisch ermitteln, d. h. die Konfigurationen, für die der Betrag der gesamten Ablenkungsarbeit am geringsten ist. Die in der Abhandlung ausgeführten Berechnungen können hier nicht wiedergegeben werden. Es genüge, die folgenden Resultate zu skizzieren:

In der Normalkonfiguration des Tri-, Tetra- und Pentamethylens liegen die «zum Ring gehörenden Kanten», also auch die diese verbindenden Affinitätspunkte in einer Ebene und ebenso die Schwerpunkte der Tetraëder in derselben Ebene. Es ist daher nur ein Monosubstitutionsprodukt möglich. Die Isomerien der Polysubstitutionsprodukte sind alle der Art, dass Umwandlungen eines Isomeren in ein anderes ohne vorübergehende Aufhebung gewisser Bindungen nicht möglich sind.

Im Trimethylen sind die Kohlenstoffatome um $49^0\ 28'$, im Tetramethylen um $19^0\ 28'$ und im Pentamethylen um $1^0\ 28'$ von der ursprünglichen Gleichgewichtslage abgelenkt.

---

[1]) Jahrbuch d. Chemie 1891, p. 135 ff., 177 etc.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie, X, 20,3.

Das Hexamethylen besitzt zwei Normalkonfigurationen, in welchen die Abweichungen der Atome gleich 0 sind.[1]) Die wechselseitigen Umwandlungen der aus diesen beiden Konfigurationen abgeleiteten Isomeren sind möglich ohne vorübergehende Aufhebung irgend einer Bindung, allerdings mit Aufwand eines gewissen Widerstandes. Für diese Art der Isomerie adoptiert *Sachse* den Ausdruck «dynamische Isomerie», womit ich vollständig einverstanden bin. Nur die Ansicht *Sachse's,* ich hätte die Theorie von der dynamischen Isomerie bereits verlassen, ist eine irrtümliche. Von Anfang an hatte ich den Begriff der «dynamischen Isomerie» so verstanden wissen wollen, wie ihn *Sachse* auch auffasst, und wenn die zuerst aufgefundenen scheinbaren Trialkylbernsteinsäuren beim weitern Studium sich als Dialkylglutarsäuren erwiesen und danach ihre Isomerie nicht mehr unter die obengenannte Kategorie zu rechnen war, so folgt daraus doch durchaus nicht, dass nicht bei andern Körpern Isomerie im dynamischen Sinne nachgewiesen werden könne. Bei welchen Körpern hierzu die meiste Aussicht ist, habe ich ebenfalls angegeben.[2]) In weiterer Ausführung dieser Andeutung habe ich nun auch im speziellen Teil dieses Buches (geometrische Isomerie) die sogenannten physikalischisomeren Modifikationen mit aufgenommen und bei einzelnen Repräsentanten den Versuch gemacht, das Prinzip der dynamischen Isomerie zur Erklärung des Auftretens der verschiedenen Modifikationen zu verwenden. Ich halte nach wie vor an der Ansicht fest, dass mit dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse selbstverständlich die sämtlichen Möglichkeiten von Isomeriearten noch nicht erschöpft sind, und dass man sich zur Auffindung von neuen desselben Mittels zu bedienen hat, welches seither so oft schon seine Dienste gethan hat: der Benützung einer bestimmten Hypothese als Wegweiser. Als solche erscheint auch diejenige der «dynamischen Isomerie». Es wird sich bei der in Angriff genommenen experimentellen Verfolgung des so vorgezeichneten Weges ergeben, ob das Prinzip der dynamischen Isomerie nicht auch die Erklärung der für den Chemiker seither schwer verständlichen «physikalischen» und «Molekular»-Isomerie enthält.

---

[1]) Vgl. *H. Sachse,* Berl. Ber. XXIII, 1363, und speziellen Teil dieses Buches: «Hexamethylen».

[2]) Jahrbuch der Chemie 1891, p. 128.

Spezieller Teil.

I. Abteilung.[1]

Das Verhältnis der stereochemischen Theorien zu dem optischen Drehungsvermögen der organischen Körper.

Die von *Fresnel* «Zirkularpolarisation» genannte Erscheinung wurde an organischen Substanzen zuerst von *Biot* (Mitteilung in den Berichten der «Société philomatique», Dezember 1815) und *Seebeck* (1816) für den festen amorphen Zustand, sowie für Lösungen entdeckt; die nächsten Jahre brachten bald weitere beiderseitige Entdeckungen, indem eine Menge natürlicher organischer Substanzen: Terpentinöl, Lösungen von Zucker, Kampher, Weinsäure — als von Einfluss auf die Ebene des polarisierten Lichtes erkannt wurden. (*Biot* u. *Seebeck*: Biot, Traité de physique, t. IV. Paris, 1818.) An dem Ausbau dieses Gebietes durch weitgehendstes Studium des praktischen Materials, durch Ermittelung und Begründung der diese Erscheinungen beherrschenden Gesetze hat jedoch durch 45 Jahre sich wesentlich *Biot* allein bethätigt[2]) (Zusammenfassende, letzte Untersuchung: Ann. chim. phys. (3) 59, 206. 1860). Die allgemeinen Gesetze der Zirkularpolarisation sind nun die gleichen, sowohl bei den Krystallen, als bei den Flüssigkeiten, und Substanzen, die in Lösung eine Drehung besitzen, sind meist auch im amorphen festen Zustand optisch aktiv.

Biot hat in seinen klassischen Arbeiten speziell für den organischen Teil der Chemie durch das Rotationsvermögen den Chemikern

[1]) Bearbeitet von *P. Walden*.

[2]) Mém. de l'Acad. 2, 41; 3, 177; 13, 39; 15, 93; 16, 299; — Annal. chim. phys. (2) 9, 372; 10, 63; 52, 58; 69, 22; 74, 401; (3) 10, 5. 175, 307, 384; 11, 82; 28, 215, 351; 29, 35, 341, 430; 36, 357, 505 u. 59, 206.

sowohl eines der bedeutungsvollsten Mittel zur Erforschung der Molekularkonstitution der Körper geschaffen, als auch auf die Tragweite dieses Mittels stets hingewiesen: hat ja doch die optische Aktivität die ersten stereochemischen Betrachtungen veranlasst. Gleich zu Beginn seiner Untersuchungen suchte *Biot* die Frage, ob das Drehungsvermögen chemischer Verbindungen abhängig sei von der Anordnung der Molekeln oder von der Gruppierung der Atome innerhalb der Molekel, durch Versuche ihrer Entscheidung näher zu bringen. Der Genannte[1]) fand, dass das Terpentinöl auch im dampfförmigen Zustande den polarisierten Lichtstrahl ablenkt. Im Jahre 1864 stellte *D. Gernez*[2]) ähnliche Versuche an beim Terpentinöl und Kampher und fand das Dehnungsvermögen (α) in seiner ganzen Intensität erhalten:

$(\alpha) = \frac{\alpha}{d \cdot l}$ für Terpentinöl { flüssig: 35,81—36,54; dampfförmig: 35,49 }

„ „ „ Kampher { flüssig: 70,33; dampfförmig: 70,31. }

Daraus geht hervor, dass nicht Molekelgruppen, sondern zum überwiegenden Teil Einzelmolekeln auf den polarisierten Lichtstrahl gewirkt haben. Die Aktivität hängt also zusammen mit der Anordnung der Atome in der Molekel; das optische Drehungsvermögen ist also ganz und gar eine konstitutive Eigenschaft. —

Die erste Aeusserung über die Art der Anordnung rührt von *Pasteur*[3]) her. Im Jahre 1848 hatte der Genannte die inaktive Traubensäure in rechts- und linksdrehende Weinsäure zerlegt. Da die Natriumammoniumsalze beider Weinsäuren sich von einander im krystallisierten Zustand durch das Auftreten von rechts- oder linkshemiëdrischen Flächen unterscheiden und dieser Gegensatz auch noch in Bezug auf das Drehungsvermögen erhalten bleibt, wenn die Salze in Wasser gelöst werden, so kommt man dazu, dieselbe Art von entgegengesetzt asymmetrischer Struktur, wie sie bei den Krystallen erscheint, auch bei den Molekeln vorauszusetzen. *Pasteur* äussert sich 1860[4]) hierüber folgendermassen:

«Sind die Atome der Rechtsweinsäure so gruppiert, dass sie den Windungen einer nach rechts verlaufenden Schraube folgen, oder haben

---

[1]) *Biot,* Mém. de l'Académie, 2, 114. 1817.

[2]) Ann. scient. de l'Ecole norm. sup. I, 1.

[3]) Ann. chim. phys. (3) 24, 442; 28, 56; 38, 437.

[4]) Recherches sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professées en 1860. Paris 1861. p. 25. Deutsche Ausgabe: Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, No. 28. Leipzig 1891, pag. 16.

sie ihren Platz an den Ecken eines irregulären Tetraëders, oder folgen sie bei ihrer Verteilung irgend einer bestimmten unsymmetrischen Anordnung? Wir sind nicht im Stande, auf diese Fragen zu antworten. Aber es kann nicht bezweifelt werden, dass es eine Gruppierung von Atomen giebt, welche einer unsymmetrischen, nicht zur Deckung zu bringenden Anordnung entspricht. Ferner ist es ebenso sicher, dass die Atome der Linkssäure in ihrer Anordnung genau der Umkehrung dieser unsymmetrischen Gruppierung entsprechen.»

Er nimmt ferner an, dass die einzelnen Molekeln wie alle materiellen Objekte in Bezug auf ihre Gestalt und die Wiederholung identischer Teile in zwei Klassen zerfallen:

1) solche, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist (gerade Treppe, Würfel),
2) solche, deren Spiegelbild mit ihnen nicht überdeckbar ist und die in zwei entgegengesetzt gebauten (enantiomorphen) Formen auftreten können (Wendeltreppe, Schraube, irreguläres Tetraëder).

Die aktiven Molekeln sollen in ihrem Bau der letzteren Klasse angehören und zwar soll in der Rechtsweinsäure eine rechts-, in der Linkssäure eine gleich stark nach links geschraubte Atomgruppierung angenommen werden. Daraus folgt die Inaktivität der Traubensäure von selbst, da sie eine Verbindung gleicher Molekeln der beiden ersten Formen ist. Alle physikalischen Eigenschaften eines rechtsdrehenden Körpers — physikalische Beschaffenheit, Krystallglanz, Löslichkeit, spezifisches Gewicht, einfache oder Doppelbrechung — und fügen wir hinzu: Siedepunkt, Schmelzpunkt, elektr. Leitfähigkeit — sind, mit Ausnahme der Einwirkung auf das polarisierte Licht, jenen des entsprechenden linksdrehenden Antipoden gleich in der strengsten Auffassung; die Intensität der Drehung nach rechts und links ist gleich gross; im chemischen Verhalten sind, mit Ausnahme der Einwirkung auf aktive Körper, die Rechts- und Linksform ebenfalls identisch. —

Gemäss der von *Biot* (s. o.) ausgesprochenen und begründeten Ansicht, dass die Kraft, welche die Schwingungsrichtung des Aethers beim Durchgang eines Lichtstrahls durch eine Flüssigkeit ändert, den Molekeln innewohnt, zog *Bouchardat*[1]) 1849 den Schluss, dass wenn ein optisch aktiver Körper Verbindungen eingeht, bei welchen seine Molekel weder zersetzt noch umgesetzt wird, diese Derivate ebenfalls noch die Polarisationsebene drehen müssen. Dieser Schluss wurde bestätigt für die aus dem Amygdalin entstehende Amyg-

---

[1]) Compt. rend. 28, 319; Journal f. prakt. Chemie 47, 455; Annalen der Chemie 72, 168; Jahresb. 1849, 123.

dalinsäure[1]) und für die aus dem Kampher erhaltene Kamphersäure (*Bouchardat*).[2])

1868 stellte *Hoppe-Seyler*[3]) gelegentlich seiner Untersuchungen über die «Zirkumpolarisationsverhältnisse der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsprodukte» die Hypothese auf, dass in allen aktiven Körpern ein «bestimmter Atomkomplex» enthalten sei, durch welchen die Rotation der Polarisationsebene nach Rechts bewirkt wird.» Er belegt diese Annahme u. a. durch die Thatsachen, dass von dem glyko- und taurocholsauren Natron das Glykokoll, Taurin und Natrium entfernt und durch Wasserstoff, Methyl, Aethyl ersetzt werden konnte, ohne dass andere als geringe quantitative Aenderungen in den Zirkumpolarisationserscheinungen hierdurch bedingt wurden.

Im selben Jahre hat sich auch *E. Mulder*[4]) in ähnlichem Sinne geäussert. Er schreibt das Drehvermögen organischer Substanzen den in denselben enthaltenen optisch aktiven Gruppen oder Radikalen zu; bei der Verwandlung dieser Substanzen in andere können diese Radikale entweder in isomere übergehen oder sich spalten, wobei die Drehung entweder verloren geht oder auf andre Radikale übertragen wird, deren spezifische Drehung ein Multiplum derjenigen des primären Radikals ist. Später[5]) wies *Mulder* darauf hin, dass man eine stabile und eine labile Aenderung des Drehungsvermögens unterscheiden müsse.

Wie sollen nun die «bestimmten Atomkomplexe», welche die Rotation verursachen, gebaut sein?

Dieser Frage treten fast gleichzeitig und unabhängig von einander *van't Hoff* (Sept. 1874)[6]) und *Le Bel* (November 1874)[7]) näher.

Als Konsequenz der im Allgemeinen Teil dieses Buches (p. 20) entwickelten Hypothese *van't Hoff's* stellen die Verbindungen $CR_1R_2R_3R_4$ einen Fall dar, welcher verschieden ist von denen, die nach dem Typus $C(R_1)_2R_2R_3$, $C(R_1)_3R_2$ oder $C(R_1)_4$ zusammengesetzt sind, ein Unterschied, welchen die atomistischen Formeln in ihrer seitherigen Gestalt nicht erkennen lassen.

«Bei der Anwendung dieser ersten Schlussfolgerung auf die Thatsachen erscheint es mir möglich zu zeigen, dass die Verbindungen, welche ein mit vier verschiedenen Gruppen verbundenes Kohlenstoff-

---

[1]) nicht Mandelsäure, wie in den zitierten deutschen Quellen irrtümlich gesagt wird.

[2]) Compt. rend. 19, 1174 und 28, pag. 319.

[3]) Journ. f. prakt. Chemie 89, 274.

[4]) Zeitschrift für Chemie 1868, 58.

[5]) Berl. Ber. VII, 1329.

[6]) siehe oben p. 20.

[7]) Bulletin de la Société chimique de Paris. Nov. 1874, p. 337.

atom, welches ich in der Folge als ein «asymmetrisches» bezeichnen werde, enthalten, sich in der That auf eine besondere Art sowohl in Bezug auf Isomerie als in anderen Eigenschaften auszeichnen.»

Beziehungen zwischen dem asymmetrischen Kohlenstoffatom und dem Rotationsvermögen.

a) Jede Kohlenstoffverbindung, welche in Lösung die Polarisationsebene ablenkt, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

b) Die Derivate der aktiven Körper verlieren ihr Rotationsvermögen, wenn die Asymmetrie der Kohlenstoffatome verschwindet.

c) Bei der Betrachtung der Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, zeigt sich, dass der Satz a) nicht in umgekehrtem Sinne gilt, d. h. eine derartige Verbindung muss nicht notwendigerweise das polarisierte Licht beeinflussen. Es lässt sich dies durch folgende Betrachtung erklären:

   1. Die in Rede stehenden Verbindungen können ein Gemisch von zwei in entgegengesetztem Sinne aktiven Isomeren darstellen.
   2. Das Rotationsvermögen kann übersehen worden sein wegen seiner geringen Grösse oder wegen der Unlöslichkeit der Verbindung.
   3. Das Vorhandensein des asymmetrischen Kohlenstoffatoms allein kann nicht genügen und es müsste nicht nur die Verschiedenheit der Gruppen, sondern auch ihre Natur in Betracht gezogen werden.

Wie dem auch sei, so gestatten doch die gemachten Beobachtungen eine Beziehung zwischen dem Rotationsvermögen und der atomistischen Konstitution aufzustellen, welche in Anbetracht des Mangels sichererer Argumente in folgenden Fällen von Nutzen sein kann:

1. Vorauszusehen ist, dass die Formel des aktiven Amylalkohols die folgende ist:

$$H_3C \cdot (C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2OH.$$

2. Ebenso die Formel der inaktiven Zitronensäure:

$$(CH_2COOH)_2 \cdot C \cdot OH \cdot COOH.$$

3. Ferner ist vorauszusagen, dass die atomistischen Formeln der einfachen aktiven Verbindungen die folgenden seien:

einwertiger gesättigter Alkohol: $CH_3 \cdot CH \cdot OH \cdot C_2H_5$;
einbasische gesättigte Säure: $CH_3 \cdot CH \cdot (COOH) \cdot C_2H_5$;
zweiwertiger gesättigter Alkohol: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$;
gesättigter Kohlenwasserstoff: $CH_3(C_2H_5) \cdot CH \cdot C_3H_7$;
aromatischer Kohlenwasserstoff: $CH_3(C_2H_5)CH \cdot C_6H_5$.

4. Vorauszusehen sind inaktive Reihen:
gesättigte Kohlenwasserstoffe der normalen Gruppe $CH_3(CH_2)_4CH_3$;
die ihnen entsprechenden primären Alkohole.

5. Vorauszusehen ist endlich, dass möglicherweise die Verbindung CHBrClJ sich in zwei im entgegengesetzten Sinne aktive Derivate spalten lässt.»

Le Bel äussert sich in der oben zitierten Abhandlung über den Grund des Rotationsvermögens folgendermassen:

«In den folgenden Betrachtungen werden wir absehen von den Dissymmetrien, welche aus der Lage, die die Atome und einwertigen Radikale im Raume einnehmen, hervorgehen könnten. Diese Einschränkung ist durch die Thatsache gerechtfertigt, dass man alle bisher beobachteten Isomerien voraussehen konnte, ohne zu dieser Orientierung seine Zuflucht zu nehmen. Es soll vielmehr gezeigt werden, dass auch ohne diese Hypothesen die Erscheinung des Rotationsvermögens vorausgesehen werden kann.

Erster Hauptsatz.

Betrachten wir eine Molekel einer chemischen Verbindung von der Formel MA_4; M ist ein einfaches Radikal oder ein Komplex, verbunden mit vier Atomen A, welche die Fähigkeit haben, auf dem Wege der Substitution ersetzt werden zu können. Wenn wir drei von ihnen durch einwertige einfache oder zusammengesetzte Radikale ersetzen, welche unter sich verschieden und nicht mit M identisch sind, so wird der erhaltene Körper unsymmetrisch sein. In der That erzeugt die Verbindung R, R′, R″ und A, ähnlich materiellen Punkten, die untereinander verschieden sind, ein Gebilde, welches mit seinem Bilde nicht zur Deckung gebracht werden kann, und der Rest M ist nicht im Stande, die Symmetrie wiederherzustellen. Daraus geht also allgemein hervor, dass wenn in einem Körper MA_4 3 Atome A durch verschiedene Reste ersetzt werden, seine Molekel unsymmetrisch sein und Rotationsvermögen besitzen wird.

Es giebt hierbei zwei Ausnahmefälle:

1) Wenn die typische Molekel eine Symmetrieebene besitzt, die die vier Atome A einschliesst, so könnte die Ersetzung derselben durch als nicht orientiert angesehene Radikale die Symmetrie in Bezug auf diese Ebene nicht ändern und danach wäre die ganze Reihe der Substitutionsprodukte inaktiv.

2) Das zuletzt für A eingeführte Radikal kann aus denselben Atomen zusammengesetzt sein wie die ganze Atomerscheinung, in welche dasselbe eintritt, und die Wirkung dieser zwei gleichen Gruppen auf das polarisierte Licht kann sich aufheben oder verdoppeln. Findet diese Konstruktion statt, so wird der Körper inaktiv sein. Es kann aber auch diese Verteilung sich zeigen in einem Derivate eines aktiven und unsymmetrischen Körpers, welches in Bezug auf seine Konstitution einen sehr geringen Unterschied aufweist.

Zweiter Hauptsatz.

Wenn wir in unserm Grundtypus nur zwei Radikale R und R' einführen, so kann je nach der Konstitution der Molekel MA_4 Symmetrie oder Dissymmetrie auftreten. Wenn diese Molekel zuerst eine Symmetrieebene besass, welche durch die beiden später durch R und R' ersetzten Atome A ging, so wird nach der Substitution diese Ebene eine Symmetrieebene bleiben: der Körper wird inaktiv sein. Die Kenntnisse, welche wir über die Konstitution gewisser einfacher Typen haben, würden uns also gestatten, zu behaupten, dass ihre durch Substitution erzeugten Derivate inaktiv sind.

Wenn daher nicht nur eine einzige Substitution ein einziges Derivat liefert, sondern auch zwei und sogar drei Substitutionen nur ein und dasselbe Isomere erzeugen, so müssen wir zugeben, dass die vier Atome A die Ecken eines regulären Tetraëders einnehmen, dessen Symmetrieebenen identisch sind mit denen der Gesamtmolekel MA_4. In diesem Fall wird kein Bisubstitutionsprodukt Rotationsvermögen besitzen können.»

Van't Hoff's Hypothese wurde durch die oben (p. 21 und 22) zitierten Bearbeitungen vervollständigt. Aus den in ihnen enthaltenen Erörterungen kommen für die Rotation folgende Punkte in Betracht:

Enantiomorphe Bilder für Isomere ergeben sich bei doppelter Bindung nicht bei den Kombinationen:[1])

$$R_1R_2C = CR_3R_4 \text{ oder allgemeiner:}$$
$$(R_1R_2)C = C_{2n} = C(R_3R_4),$$

dagegen treten enantiomorphe Bilder auf bei:

$$R_1R_2C = C = C(R_2R_4).$$

In dem Abschnitt über die Aktivität der Kohlenstoffverbindungen ist zunächst das Beobachtungsmaterial an den Krystallen besprochen. Nicht alle hierhergehörenden Krystalle erscheinen enantiomorph. Da aber sämtliche bis dahin bekannten Substanzen, deren Krystalle einer enantiomorphen Hemiëdrie oder Tetartoëdrie angehören und entweder regulär oder optisch einaxig sind, die Erscheinung der Zirkularpolari-

[1]) Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1877 p. 14.

sation zeigen, so sind wir nach *Groth* berechtigt, die Eigenschaft in ursächlichem Zusammenhang mit der erwähnten Ausbildungsweise zu bringen und solche Krystallreihen, welche Zirkularpolarisation zeigen, ohne der Bedingung des Enantiomorphismus zu genügen, dennoch den Gesetzmässigkeiten enantiomorpher Hemiëdrie oder Tetartoëdrie zu unterstellen, indem die den Enantiomorphismus bedingenden Flächen in der betreffenden Krystallreihe als nicht beobachtet erwähnt werden, so dass nicht nur die Möglichkeit, sondern sogar die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens solcher Flächen aufrecht erhalten bleibt.

Die den Enantiomorphismus bedingenden Flächen zeigen gewissermassen eine spiralförmige Anordnung in Bezug auf die Hauptaxe des Krystalles.[1]) Mit der einseitig spiralartigen Anordnung der Flächen in den enantiomorphen Krystallen ist jedenfalls eine entsprechende asymmetrische Anordnung der Molekeln verbunden, wodurch die Zirkularpolarisation des durch das Medium hindurchgegangenen polarisierten Lichtstrahles bedingt ist. (Künstliche Herstellung zirkularpolarisierender Medien durch schraubenförmig übereinander geschichtete Glimmerlamellen.[2]) —

Am Schluss der deutschen Broschüre wird ausser den beiden auf das asymmetrische Kohlenstoffatom bezüglichen (schon in der holländischen Broschüre enthaltenen) Sätzen noch (p. 45) die Möglichkeit angedeutet, dass auch die optische Aktivität eintreten kann als Konsequenz der oben erwähnten Ueberlegungen bei den Körpern mit doppelter Bindung, welche Anschauung in den späteren Ausgaben des betreffenden Werkes keine weitere Besprechung findet. —

Inbezug auf den Vorbehalt, den *van't Hoff* zuerst gemacht hatte, nämlich dass unter Umständen die Verschiedenheit der vier an dem asymmetrischen Kohlenstoff befindlichen Gruppen allein nicht genügen könnte zur Erzeugung von Aktivität, und dass irgend eine notwendige Bedingung in den Gruppen selbst hinzutreten müsste, — glaubt er später[3]) angesichts der Mannigfaltigkeit des Thatsachenmaterials behaupten zu können, dass die Verschiedenheit der Gruppen allein offenbar genügt, um Drehung zu erzeugen, sowie dass hierin kein Unterschied zwischen Carboxyl, Wasserstoff, Hydroxyl, Amidoradikal oder Halogen herrscht. Gegen eine solche Generalisation hat sich jedoch noch unlängst *Easterfield*[4]) ausgesprochen; er ist der Ansicht, dass es nicht durchweg möglich sei, «so stark negative Radikale, wie Chlor und Brom, durch Sub-

---

[1]) Konstruktion l. c. n. 34.

[2]) Vgl. hierzu: *Wyrouboff,* Ann. chim. phys. (6) VIII, 340.

[3]) 1887: Dix années etc. p. 49; 1892: Stereochemie (bearbeitet von *Meyerhoffer*) p. 33.

[4]) Journ. Chem. Soc. 59, 72 (1891).

stitution in eine asymmetrische aktive Gruppe ohne Zerstörung der Aktivität der Molekel einzuführen;» vergl. indessen die gelungene Spaltung der Phenylbibrompropionsäure durch *L. Meyer.*[1])

In letzter Zeit hat *Le Bel*[2]) ohne andre, als nur durch die Atomtheorie und das optische Drehungsvermögen berechtigte Annahmen heranzuziehen, seine Anschauungen folgendermassen formuliert: 1. der unsymmetrische Kohlenstoff oder der unsymmetrische Stickstoff entspricht der optischen Aktivität; 2. das Rotationsvermögen verschwindet, wenn zwei Radikale des unsymmetrischen Kohlenstoffs oder Stickstoffs gleich werden; 3. es gelingt immer, durch die Kultur von Schimmelpilzen und Bakterien bei inaktiven Substanzen mit asymmetrischem Kohlenstoff das Drehungsvermögen zu erzeugen, resp. die Isomerie zu erweisen; bei den Stickstoffverbindungen gelingt der Nachweis des Drehungsvermögens und zuweilen der Isomerie nur, wenn die Molekel durch die Bindung des Stickstoffatoms mit vier kohlenstoffhaltigen Radikalen genügende Beständigkeit erlangt hat. — Diese Anschauungen bedeuten einen sehr bedeutenden Fortschritt, insofern sie auch den fünfwertigen Stickstoff in seiner Asymmetrie als zur Erzeugung der optischen Aktivität befähigt hinstellen, — den experimentellen Beweis für diese neue Hypothese hat *Le Bel* durch die Aktivierung mittels Pilzen des Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorids erbracht.[3]) — Eine noch grössere Revolution in den herrschenden Prinzipien der Stereochemie kündigen die jüngsten Aeusserungen *Le Bel's*[4]) an: neben der Besprechung der unterscheidenden Punkte seiner Ansichten von denen *van't Hoff's* stellt er allgemeinere Betrachtungen an über die Art der wechselseitigen Beeinflussung der Atome untereinander und sucht zum Schluss nachzuweisen, dass auch bei ungesättigten Verbindungen Drehvermögen existiert, — durch Pilzwucherung hat er aus der Citrakon- und Mesakonsäure aktive, aber noch nicht isolierte Derivate erhalten, auch hält er die optische Aktivität des Styrols, welche nach *van't Hoff* auf Verunreinigungen beruhen soll, nicht für unmöglich.[5])

Der Vollständigkeit zuliebe soll auch einer Erklärungsweise *Berthelot's*[6]) gedacht werden, welche die Aktivität von Atombewegungen

---

[1]) Berl. Ber. XXV, 3121.

[2]) Revue scientifique, 48, 609; Naturw. Rundsch. VII, 32, 46).

[3]) Compt. rend. 112, 724.

[4]) Bull. soc. chim. 1892, 7, 613.

[5]) Vgl. hierzu *Berthelot*, Compt. rend. 63, 518 und Berl. B. IX, 5.

[6]) Bull. soc. chim. (2) 32, 339.

ableiten will. Nach dieser Ansicht können in einem System von Atomen eine gewisse Anzahl derselben, z. B. die Wasserstoffatome:

1. in der nämlichen Ebene schwingen, wie die C-Atome: inaktive Körper;
2. die Schwingungsebene der H-Atome ist gegen die der Kohlenstoffatome nach rechts oder links geneigt: rechts- und linksdrehende aktive Substanzen;
3. es treten zwei entgegengesetzte Schwingungen nach rechts und links gleichzeitig auf: neutralisierte Aktivität, inaktive Traubensäuremodifikation. —

Neuerdings hat *A. Fock*[1]) eine von etwas abweichendem Gesichtspunkte ausgehende Erklärung der Aktivität zu geben versucht. Indem er die Existenz von Krystallen mit einer schraubenförmigen Struktur garnicht wahrscheinlich findet, wobei namentlich die von *Wulff*[2]) gegen derartige Gebilde vorgebrachten Gründe von Beachtung seien, ist er der Ansicht, dass die *van't Hoff*'sche Hypothese durchaus keine Erklärung der Aktivität, wohl aber den richtigen Angriffspunkt dazu gegeben habe. Nach seiner Meinung muss «den Molekeln der hemiëdrisch krystallisierenden Substanzen eine Polarität zugeschrieben werden;» als Axe der Polarität kann die Drehungsaxe der Molekel betrachtet werden, «welche bestimmt ist einerseits durch den Schwerpunkt des Tetraëders, andererseits durch diejenige Ecke desselben, welche das Atom, bezw. den Atomkomplex mit grösster Masse (Atomgewicht) bindet.

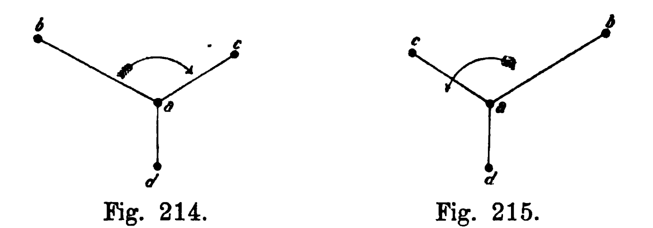


Fig. 214. Fig. 215.

Wenn die nebenstehenden Gebilde (Fig. 214 und 215) ein rechtes, bezw. ein linkes asymmetrisches Kohlenstoffatom bedeuten, wobei die Grösse der Radikale b, c und d durch ihren Abstand von der Drehungsaxe ausgedrückt werden, die Drehungsaxe durch den Schwerpunkt und

---

[1]) Berl. Ber. XXIV, 101.

[2]) Zeitschr. f. Krystall. XIII, 508.

das schwerste Atom a gegeben und b > c > d ist, so wird das Gebilde (Fig. 214) bei einer Drehung rechts herum (in der Pfeilrichtung) weniger Widerstand vom Aether, als widerstrebendem Medium, finden, als bei einer Drehung links herum; das umgekehrte Verhältnis besteht bei der Molekel (Fig. 215). Hiernach würden bei den optisch aktiven Substanzen die Rotationsbewegungen der Molekeln vorwiegend in einem bestimmten Sinn erfolgen. Nimmt man nun noch weiter an, dass die Rotationsaxen der Molekeln alle denkbar möglichen Lagen haben, so gestalten sich die Verhältnisse für eine bestimmte Richtung xy in der Flüssigkeit folgendermassen:

«Für eine gewisse Anzahl von Molekeln fällt die Rotationsaxe mit dieser Richtung xy zusammen, die Rotationsaxen der übrigen Molekeln bilden dagegen mehr oder minder grosse Winkel mit jener Richtung. Da aber diese Verhältnisse sich nach allen Seiten gleich gestalten, so müssen die Wirkungen, welche von sämtlichen Molekeln mit geneigter Rotationsaxe auf einen in der Richtung xy verlaufenden Prozess, z. B. einer Luftbewegung ausgeübt werden, sich schliesslich aufheben, bezw. es kann nur eine Resultante übrig bleiben, welche in demselben Sinne wirkt als diejenigen Molekeln, deren Rotationsaxe mit der Richtung xy zusammenfällt. Bei der weiteren Beschränkung können wir uns demgemäss auf diese beschränken. Von denjenigen Molekeln, deren Rotationsaxe mit jener Richtung xy zusammenfällt, wird aber ferner — wir denken hierbei an die Tetraëderform — die eine Hälfte dem Beobachter die Spitze a zukehren, die andere Hälfte dagegen die Flächen bcd, d. h. von demselben Standpunkt aus wird die eine Hälfte sich rechts herum, die andere dagegen links herum drehen. Hiernach sind also in jeder Richtung innerhalb einer aktiven Flüssigkeit eine gleiche Anzahl rechts- und linksrotierender Molekeln vorhanden und dadurch wird natürlich die Erscheinung der Doppelbrechung, d. i. die Entstehung zweier zirkular und entgegengesetzt schwingender Lichtstrahlen verständlich, denn nach den Fundamentalversuchen von *Fizeau* wissen wir, dass bewegte Materie die Lichtbewegung beeinflusst. Nicht erklärt ist dagegen einstweilen die Drehung der Polarisationsebene, d. h. der Umstand, dass die beiden zirkular polarisierten Strahlen in dem Medium eine verschiedene Geschwindigkeit besitzen.»

«Bei näherer Betrachtung der obwaltenden Verhältnisse findet man aber, dass sich auch ein Unterschied hinsichtlich der Fortpflanzungsbedingungen der beiden Lichtstrahlen herausstellt. Besteht z. B. eine aktive Flüssigkeit aus lauter Molekeln von der Beschaffenheit der Fig. I, so trifft der für Beobachter rechts herum, d. i. im Sinne eines Uhrzeigers schwingende Lichtstrahl stets zuerst auf die Spitze der rechts rotierenden tetraëderähnlich gedachten Molekeln, und nur durch die Einwirkung der rechts rotierenden, d. i. dem Beobachter die Spitze

zukehrenden Molekeln kann derselbe entstehen. Der für den Beobachter links schwingende Lichtstrahl trifft dagegen stets zuerst auf die Fläche bcd des links rotierenden Tetraëders. Es will mir nur scheinen, dass hiernach die Annahme, dass ein Durchgang des Lichtstrahls in der einen Richtung weniger Widerstand findet, bezw. schneller vor sich geht, als in der entgegengesetzten Richtung, wohl plausibel ist und damit wäre denn auch schliesslich die Drehung der Polarisationsebene verständlich geworden. Handelt es sich nicht um Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoff — wie im Vorhergehenden — sondern um solche, welche deren zwei enthalten, so begegnen sich unsere Anschauungen mit denen, welche von Seiten der modernen Stereochemie gefordert werden. So gelangt man z. B. auf beiden Wegen zur Ansicht, dass bei der Weinsäure eine Rotation der Molekeln um die Verbindungsaxe der beiden Kohlenstoffatome besteht.»

Wie aus den zitierten Darlegungen *van't Hoff's* und *Le Bel's* zu ersehen ist, braucht nicht notwendigerweise jedes mit einem asymmetrischen Kohlenstoff bedachte organische Gebilde optisch aktiv zu sein. Für die aus der aktiven Weinsäure sowie bei synthetischen Versuchen entstehende inaktive Traubensäure hatte schon *Pasteur*[1]) den Beweis erbracht, dass ihre Inaktivität eine Folge der sich gegenseitig kompensierenden Rechts- und Linksdrehung sei, indem die Traubensäure 1. gespalten werden konnte in die rechts und linksdrehende Säure, und 2. künstlich durch Vermischen von gleichen Molekeln Rechts- und Linksweinsäure erzeugt werden konnte. — Ein einziges asymmetrisches Kohlenstoffatom vorausgesetzt, hatten denn auch — als ein Postulat ihrer Hypothese — *van't Hoff* und *Le Bel* die Inaktivität dieses spaltbaren Typus als von der gleichzeitigen Anwesenheit einer gleichen Menge beider Isomeren von entgegengesetztem Drehungsvermögen herrührend bezeichnet. Die Entstehung eines solchen inaktiven Gemenges bei den Laboratoriumssynthesen wird von *Le Bel*[2]) nach den Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung folgendermassen dargelegt:

«Kann ein Ereignis sich auf zweierlei Weise vollziehen, und liegt keinerlei Grund vor, dass die erste Art vor der zweiten den Vorzug verdient, so wird, wenn das Ereignis m mal nach der ersten und m' mal nach der zweiten Art stattgefunden hat, das Verhältnis $\frac{m}{m'}$ sich der Einheit nähern, wenn $m + m'$ über alle Grenzen wächst. Wenn

---

[1]) s. unten bei Traubensäure.

[2]) Bullet. soc. chim. XXII, 146.

nun aus einem symmetrischen Körper (d. h. ohne asymmetrischen Kohlenstoff) ein asymmetrischer durch Substitution entstanden ist, so ist die Asymmetrie durch die stattgehabte Substitution eingeführt.

Betrachten wir dieselbe näher. Das Radikal oder das Atom, dessen Substitution die Dissymmetrie bewirkt hat, besass früher eine Homologe, welche mit ihm symmetrisch war inbezug auf einen Punkt oder eine Ebene der Symmetrie. Da diese Radikale sich in ganz ähnlichen dynamischen und geometrischen Bedingungen vorfinden, so muss, falls m und m′ angeben, wie oft jedes von ihnen substituiert worden ist, $\frac{m}{m'}$ sich der Einheit nähern, wenn die Zahl dieser Substitution über jede messbare Grenze hinauswächst. Wenn daher die Substitution eines dieser homologen Radikale den rechtsdrehenden Körper erzeugt, so wird das andere den linksdrehenden Körper bilden, und beide werden demnach in gleichen Mengen anwesend sein.

Gleiches gilt von den durch blosse Addition entstehenden asymmetrischen Körpern. In der That, der Körper, der zu einer symmetrischen Molekel hinzutretend, deren Symmetrie zerstört, könnte auch einen identischen Platz auf der andern Seite des Punktes oder der Ebene der Symmetrie einnehmen. Die vorstehende Ueberlegung gilt daher auch für diesen Fall.» —

Die Synthese der i-Asparaginsäure, i-Aepfelsäure, i-Mandelsäure, i-Milchsäure, i-Glycerinsäure etc. aus inaktiven Verbindungen, sowie die vollzogene Spaltung dieser Körper in die aktiven Isomeren, giebt die faktische Grundlage für derartige Ueberlegungen und erweist ihre Richtigkeit für diesen inaktiven, spaltbaren Typus bei Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. —

Komplizierter werden die Verhältnisse bei Körpern mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen. *Pasteur*[1]), der Entdecker des inaktiven, nicht spaltbaren Typus neben den zwei aktiven und dem dritten spaltbaren, giebt bei der Besprechung dieser inaktiven, nicht spaltbaren Weinsäure, sowie für die 1850 von *Dessaignes* aus den Ammonsalzen der Fumar- und Maleïnsäure erhaltene inaktive Asparaginsäure, ferner für die i-Aepfelsäure, den i-Amylalkohol, — die er sämtlich als nicht spaltbar betrachtet, weil sie nicht «unter dem Einfluss des vegetabilen Lebens», sondern synthetisch entstanden — folgende Erklärung ab:

«So finden wir uns denn, Dank der Entdeckung der inaktiven Körper, im Besitz einer fruchtbaren Idee: eine Substanz ist asymmetrisch, rechts- oder linksdrehend; durch gewisse Vorgänge von

[1]) p. 26 ff. in der oben (p. 142) zitierten deutschen Ausgabe.

isomeren Veränderungen, die man suchen und für jeden einzelnen Fall entdecken muss, kann sie ihre molekulare Asymmetrie verlieren, sich aufdrehen, um ein grobes Gleichnis zu gebrauchen, und ihre Atome so anordnen, dass sie sich mit ihrem Spiegelbild deckt. Auf solche Weise bietet jede asymmetrische Substanz vier Variationen, oder besser deutliche Unterabteilungen dar: den rechtsdrehenden Körper, den linksdrehenden Körper, die Verbindung des rechts- und linksdrehenden, und den Körper, der weder rechts- noch linksdrehend ist, noch durch die Vereinigung dieser beiden gebildet wird.» Dass der organischen Chemie nach 1860 es wiederholt gelungen ist, ohne «Einfluss des vegetabilen Lebens» sehr zahlreiche Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom zu erzeugen, diese in optisch aktive Isomere überzuführen und dadurch die Anschauung *Pasteur's* zu widerlegen, ist ja allgemein bekannt und durch die vielen in der speziellen Zusammenstellung der optischen Eigenschaften befindlichen Körper illustriert; von besonderem historischem Interesse ist nur, dass schon einige Wochen nach dem Vortrag dieser Ideen durch *Pasteur* (Leçons de chimie, professées en 1860), nämlich im April 1860 *Perkin* und *Duppa* aus Bernsteinsäure die mit *Pasteur's* Säure identische Traubensäure [1]), *Löwig* aus Oxalsäure ebenfalls die Traubensäure [2]), ja, *Jungfleisch* selbst aus dem aus den Elementen C und H entstandenen Aethylen durch weiteren Aufbau dieselbe Traubensäure [3]) erhielten: ungeachtet dessen erklärt *Pasteur* [4]) noch immer, dass die von ihm gezogene Grenze zwischen den Produkten der Natur und denen des Laboratoriums nach wie vor existiere. — Doch auch die zweite, allgemein sein sollende Anschauung *Pasteur's* hat den Thatsachen gegenüber nicht Stand halten können und musste der besser informierenden Hypothese von *van't Hoff* und *Le Bel* Platz machen: nur für den einen speziellen Fall, d. h. nur bei zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen existieren die von *Pasteur* geforderten vier Modifikationen. Indem wir inbezug auf die Einzelheiten auf den ersten Teil dieses Handbuchs verweisen, wollen wir hier nur bemerken, dass die Zahl der Isomeren bei n asymmetr. Kohlenstoffatomen $= 2^n$ ist: bei $n = 2$ ist sie also vier.

Diese vier Isomeren werden sich nun nach *van't Hoff* durch folgende Symbole darstellen lassen:

a. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_6R_5)$. a. 2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_5R_6)$;
b. 1) $C(R_1R_2R_3)\ C(R_4R_5R_6)$. b. (2) $C(R_1R_3R_2)\ C(R_4R_6R_5)$;

[1]) Ann. der Chemie 117, 132.
[2]) Jahresb. 1861, 605.
[3]) Compt. rend. 76, 286.
[4]) ibid. 81, 128.

von ihnen stellen je zwei nicht überdeckbare Bilder von einander und folglich Isomere mit gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen und hemiëdrisch-enantiomorpher Krystallform dar. — Eine Vereinfachung der Verhältnisse tritt ein, wenn, statt der obigen nicht symmetrischen, eine symmetrische Formel $C(R_1R_2R_3)$ $C(R_1R_2R_3)$ in Frage kommt, dann werden die obigen vier Fälle sich verwandeln in:

a. 1) $C(R_1R_2R_3)$ $C(R_1R_3R_2)$. a. 2) $C(R_1R_3R_2)$ $C(R_1R_2R_3)$.
b. 1) $C(R_1R_2R_3)$ $C(R_1R_2R_3)$. b. 2) $C(R_1R_3R_2)$ $C(R_1R_3R_2)$.

Die Gesamtzahl der Isomeren wird in diesem Fall eine geringere (blos drei), indem die Symbole a · 1 und a · 2 identische Strukturen repräsentieren; diese Symbole entsprechen Körpern, welche kein Drehungsvermögen besitzen, jedoch ist das Fehlen der optischen Aktivität in diesem Fall nicht auf die Kompensation von Isomeren mit entgegengesetztem Drehvermögen, sondern auf die Atomstruktur selbst zurückzuführen. Es entsprechen nun thatsächlich die beiden Gruppen $C(R_1R_2R_3)$ und $C(R_1R_3R_2)$ zwei nicht miteinander sich deckenden Bildern, — sie üben demnach auf das polarisierte Licht eine gleiche und entgegengesetzte Wirkung aus: hier tritt uns also als Postulat der Theorie der inaktive, nicht spaltbare Typus entgegen, welcher ja zuerst bei den Weinsäuren von *Pasteur* (1853) entdeckt wurde. Dieser Fall, wo die durch ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome veranlasste optische Aktivität durch das gleiche, aber entgegengesetzte Drehungsvermögen eines zweiten oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome aufgehoben wird, ein Fall, der nur bei der Symmetrie der Formel stattfinden kann, — wird von *van't Hoff* auch der neutrale Fall genannt.[1] —

Die Ermittelung der relativen Stellung der hier inbetracht kommenden Isomeren, z. B. den verschiedenen Weinsäuren, ist schon von *van't Hoff* angebahnt, für die komplizierteren Fälle jedoch erst von *Fischer*[2]) in Anlass seiner klassischen Arbeiten über die Zucker systematisch in Angriff genommen worden.

Oben haben wir gezeigt, dass und warum die bei den Laboratoriumssynthesen erhaltenen Körper mit asymmetrischem Kohlenstoff inaktiv sind. Schon bei diesem Anlass haben wir der Erscheinung gedacht, dass dieselben inaktiven Körper auch direkt aus den isomeren aktiven entstehen können. Wir wollen zu dieser Thatsache noch einige weitere Bemerkungen anschliessen. Nachdem durch *Pasteur*,[3]) durch *Dessaignes*[3]) und *Jungfleisch*[3]) die Inaktivierung der Weinsäure

[1]) p. 37 des auf Seite 147 zitierten Werkes.
[2]) Berl. Ber. XXIV, 1836, 2684.
[3]) Jahresb. 1853, 422; 1856, 463; 1872, 515.

beim Erhitzen für sich oder mit Agentien, welche sich nur intermediär mit ihr umsetzen unter Umwandlung in Traubensäure (resp. auch Mesoweinsäure) dargethan hatten, war für diesen speziellen Fall eine Erklärung des Verlustes der optischen Aktivität unschwer zu finden, es hatte sich ein Teil der rechtsdrehenden Weinsäure in die linksdrehende verwandelt und diese Umwandlung hatte den Gleichgewichtszustand erreicht bei dem schliesslichen Vorhandensein gleicher Mengen der beiden Isomeren von entgegengesetzter Drehung. Die Inaktivierung des Amylalkohols durch *Le Bel*[1]) und seine Spaltung, die Inaktivierung und Spaltung der Mandelsäure durch *Lewkowitsch*[2]) die Beispiele der Milchsäure, des Leucins, der Asparaginsäure u. a. m. — alle diese Thatsachen drängen dahin, dass jeder aktive Körper seine Aktivität durch gesteigerte Temperatureinwirkung verliert und dass dieses bei der Anwesenheit nur eines asymmetrischen Kohlenstoffatomes von der Bildung gleicher Mengen der beiden optischen Antipoden herrührt.

Auf Grundlage der thermodynamischen Prinzipien kann man nun, unter Zuhilfenahme der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom, die in Rede stehende mit dem Verlust der Aktivität verbundene Umwandlung erklären. *Van't Hoff* (Stereochemie, bearb. von *Meyerhoffer*, p. 35 f.) formuliert diesen Beweis mit folgenden Worten: «Zum Zweck des Beweises hebe ich die Bedingungen hervor, denen ein solcher Gleichgewichtszustand unterworfen ist ..... Es handelt sich um folgende Frage: Gegeben ist die Existenz beiden Isomeren mit entgegengesetztem Drehungsvermögen, sowie die Möglichkeit ihrer wechselseitigen Umwandlung ineinander. — Welche sind die zur Herstellung eines stabilen Systems notwendigen relativen Mengen der beiden miteinander in Berührung befindlichen Körper? — Ein solches Gleichgewicht hängt ab von der Arbeit E, welche die Umwandlung leisten kann und welche in unserem Fall gleich Null sein muss, inanbetracht der vollständigen mechanischen Symmetrie der beiden Isomeren, die aus unseren Grundvorstellungen hervorgeht.

Daher muss die Gleichgewichtskonstante (K), welche das relative Verhältnis der beiden Verbindungen bestimmt, gleich 1 sein, weil diese Konstante von der Arbeit E nach folgender Gleichung abhängt: $l K = -\frac{E}{2T}$, wobei T die absolute Temperatur bedeutet. Es ist also klar, dass zum Gleichgewicht die beiden Isomeren in gleichen Mengen vorhanden sein müssen.» —

Dass man zum selben Schluss gelangt bei der Betrachtung

[1]) Compt. rend. 87, 213.
[2]) Berl. Ber. XV, 1505.

des Problems von der dynamischen Seite aus, hatte *van't Hoff*[1]) schon 1877 gezeigt: «Die um das asymmetrische Kohlenstoffatom gelagerten Gruppen können in zwei einander vollkommen ähnlichen Gleichgewichtslagen geordnet sein. In der nämlichen Weise, wie (durch Wärme veranlasste) grössere Atomschwingung im allgemeinen Zersetzung bewirkt, führt dieselbe bei aktiven Körpern zur gegenseitigen Umwandlung der oben bezeichneten Gleichgewichtslagen; die dadurch bedingte Reaktion erreicht, da der Vorgang in beiden Richtungen mit der nämlichen Geschwindigkeit (Folge der Aehnlichkeit beider Gleichgewichtslagen) vorrückt, eine Grenze, wenn gerade die eine Hälfte der Molekeln ihre Atome in der einen, die andere in der zweiten Lage enthält und somit eine inaktive Mischung gleicher Teile von zwei entgegengesetzt aktiven Körpern entstanden ist.» —

Ueber die Frage nach dem Mechanismus des Uebergangs der optisch aktiven Verbindungen in die inaktiven Isomeren hat auch *A. Werner*[2]) in seinen «Beiträgen zur Theorie der Affinität und Valenz» Spekulationen beigesteuert; das Kohlenstoffatom wird durch eine Sphäre dargestellt und die Punkte a, b, c, d bedeuten die «Valenzorte» der vier verschiedenen Radikale. Unter der allgemeinen Annahme, dass die Atome gewisse periodische Bewegungen (wahrscheinlich in der Bahn von Kegelschnitten) um den «Valenzort» ausführen, ist verständlich, dass verschiedene Einflüsse diese Bewegungen verringern oder vermehren können. Sämtliche periodische Bewegungen auf dieser Sphäre werden sich, welcher Art sie auch seien, auf pendelartige periodische Schwingungen um den «Valenzort» zurückführen lassen. Unter den vielen möglichen Schwingungsformen sei eine der einfachsten herausgegriffen: Die Atome, deren «Valenzorte» a, b, c, d sind, mögen in zwei zu einander senkrechten Ebenen, in der Richtung der Pfeile in Fig. 216 schwingen.

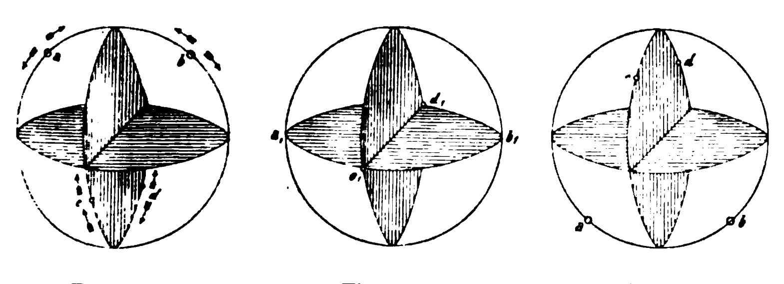


Fig. 216. Fig. 217. Fig. 218.

---

[1]) Berl. Ber. X, 1620.

[2]) vgl. oben p. 130.

Durch Wärmezufuhr oder durch irgend einen andern Einfluss mögen diese Schwingungen gesteigert werden. In dieser gesteigerten Bewegung werden sich die Atome, abgesehen von andern Lagen, einmal auch in der Fig. 217 dargestellten Lage sich befinden, d. h. in einer Ebene. Von dieser Stellung aus werden sie sich aber ebenso leicht als in ihre ursprüngliche Stellung (Fig. 216), auch in die entgegengesetzte (Fig. 218) gruppieren können: Uebergang in das optisch Isomere. Hat diese Umwandlung die Hälfte der Molekeln betroffen, so wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, in dem ebenso viele Rechts- als Linksmolekeln eine Umwandlung in die entgegengesetzte Form erlitten haben: aus dem optisch aktiven Körper wird ein inaktiver entstanden sein.

Die inbetracht gezogenen Bewegungsformen bilden nur einen einzigen willkürlich gewählten Fall; ebenso leicht kann man sich den Uebergang vorstellen, wenn man die periodischen Bewegungen der Atome in andere Schwingungen zerlegt. Da die Uebergänge optisch aktiver Verbindungen in inaktive ohne Nebenreaktionen sich vollziehen, so ist nicht anzunehmen, dass einzelne Atome oder Radikale ihre Plätze vertauschen, denn in diesem Fall wären innerhalb eines gewissen, wenn auch noch so kleinen Zeitteilchens einzelne Radikale nicht mehr mit dem Kohlenstoffatom verbunden und könnten untereinander in Bindung treten, d. h. bei den Uebergängen optisch aktiver in inaktive Körper müssten bestimmte Nebenprodukte gebildet werden, was dem thatsächlich sehr glatten Reaktionsverlauf widerspricht. Nach den oben dargelegten Anschauungen *Werner's* wird aber dieser Uebergang veranlasst durch eine gesteigerte Bewegung der die Asymmetrie bedingenden Atome, je nachdem diese Bewegung mit grösserer oder geringerer Leichtigkeit erfolgen kann, wird alsdann auch die eine optisch aktive Gruppierung in die entgegengesetzte mehr oder minder leicht übergehen. Dass dabei die Natur der Atome wesentlich inbetracht kommen wird, liegt auf der Hand. Andrerseits werden auch spezielle Bindungsverhältnisse der die Symmetrie bedingenden Atomkomplexe den Uebergang in die optisch isomere Molekel erschweren können, was bei vielen optisch Aktiven, deren asymmetrisches Kohlenstoffatom in einen Ring eingeschlossen ist, der Fall zu sein scheint. —

Als eine bemerkenswerte Erweiterung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom sind die Betrachtungen von *Guye* [1]) zu bezeichnen. *Guye* sucht den Zusammenhang des optischen Drehungsvermögens mit der Masse der am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindlichen Atome oder Radikale zu ergründen. Es sei ein asym-

[1]) Compt. rend. 110, 714; Ann. chim. phys. (6) 25, 145 ff.; Étude sur la dissymmétrie molécul., Génève 1891.

metrisches Kohlenstoffatom CRR'R''R''' mit den beiden Formen der Dissymmetrie gegeben, wobei das eine Tetraëder ein rechtsdrehendes (Fig. 219), das andere das linksdrehende (Fig. 220) Derivat darstellt; die Linie AB repräsentiert die Spur der Ebene (senkrecht zur Ebene der Figur), inbezug auf welche die beiden Tetraëder symmetrisch sind.

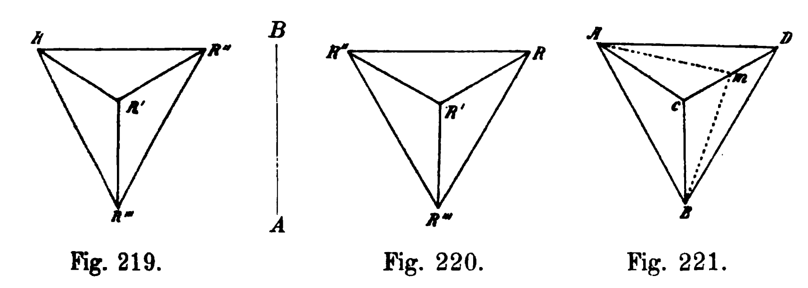


Fig. 219. Fig. 220. Fig. 221.

Nehmen wir für die vier Radikale nahezu gleiche Massen an, z. B. $R = 100$, $R' = 101$, $R'' = 102$, $R''' = 103$, so ist klar, dass die Dissymmetrie einer so gebildeten Molekel weit geringer sein wird gegenüber einer andern, in welcher die vier Gruppen z. B. $R = 1$, $R' = 10$, $R'' = 100$, $R''' = 1000$ betragen. Da nun die Dissymmetrie andererseits eine notwendige Konsequenz des Drehungsvermögens ist und dieses in der Wirklichkeit innerhalb sehr weiter Grenzen variiert, so folgt, dass die Molekeln der Körper mit grossem Drehungsvermögen viel mehr dissymmetrisch sein müssen, als die Molekeln von Körpern, deren optische Aktivität nahezu Null ist; es ist daher die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass für eine und dieselbe Serie von Derivaten die Aenderungen des optischen Drehungsvermögens eine einfache Funktion dieser Dissymmetrie ist. Es ist ferner klar, dass jeder zur Ermittelung der Dissymmetrie dienende Ausdruck folgenden zwei Bedingungen genügen muss:

1) er muss Null werden, wenn das Kohlenstoffatom symmetrisch, die Dissymmetrie also Null wird;
2) er muss sein Zeichen ändern, falls man von der Figur mit Rechtsdissymmetrie zu einer solchen mit Linksdissymmetrie — oder, was dasselbe bedeutet, von einem rechtsdrehenden zu einem linksdrehenden Körper — übergeht.

Das asymmetrische Tetraëder unterscheidet sich nun von dem symmetrischen dadurch, dass das erstere k e i n e Symmetrieebene besitzt, das letztere aber wohl und zwar

6	Symmetrieebenen	für	CR^4
3	»	»	$CR'R^3$
1	»	»	$CR'R''R^2$.

Jede dieser Ebenen geht durch eine Kante AB des regulären Tetraëders und schneidet die gegenüberliegende Kante CD in der Mitte m (Fig. 221).

Ist das Kohlenstoffatom symmetrisch, so wird der Schwerpunkt der Molekel wenigstens in einer der sechs Symmetrieebenen sich befinden; andernfalls, wenn der Kohlenstoff asymmetrisch wird, kommt der Schwerpunkt der Molekel ausserhalb dieser Ebenen zu liegen. Betrachten wir den letzteren Fall und bezeichnen mit d_1, d_2, d_3, d_4, d_5 und d_6 die Distanzen des Schwerpunktes von jeder der sechs Symmetrieebenen des Kohlenstoffs, so ist das Produkt

$$P = d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot d_4 \cdot d_5 \cdot d_6, \text{ —}$$

welches *Guye* «Asymmetrieprodukt» nennt, ein Mass für die Dissymmetrie des Tetraëders; es werde hierbei angenommen, dass für jede Ebene die Entfernungen (d_1 u. s. w.) als positiv (+) gerechnet werden auf einer bestimmten Seite, dagegen alsdann als negativ (—) auf der entgegengesetzten Seite, welche Bezeichnungsweise auch für alle weiteren Derivate gelten bleibt.

Dieses Produkt genügt nun thatsächlich den beiden obigen Anforderungen, d. h. 1) es wird = Null, wenn einer der sechs Faktoren d = 0 wird, wobei der Kohlenstoff symmetrisch geworden ist und der Schwerpunkt der Molekel wenigstens auf einer der sechs Symmetrieebenen liegen wird, und 2) beim Uebergang von einer Figur mit Rechtsdissymmetrie zu einer solchen mit Linksdissymmetrie wird ein einziger (oder drei oder fünf) der sechs Faktoren sein Zeichen ändern, damit nun natürlich auch das ganze Produkt nicht seinen absoluten Werth, wohl aber sein Vorzeichen vertauschen.

Nach der Darlegung der Bedeutung des «Asymmetrieprodukts» zieht nun *Guye* weiter, durch das Experiment kontrolierbarer Schlüsse aus demselben:

1) Jedesmal, wenn in der Molekel eines aktiven Körpers bei der Substitution eines Elements oder Radikals durch ein anderes der Schwerpunkt auf derselben Seite der Symmetrieebenen des aktiven Kohlenstoffs verbleibt, bewahrt das Drehungsvermögen des so entstandenen Substitutionsproduktes sein Vorzeichen;

2) wenn infolge einer Substitution der Schwerpunkt von der einen Seite einer der Symmetrieebenen auf die andere Seite derselben verlegt wird, so muss die ursprüngliche Substanz ein dem aus ihr entstandenen Substitutionsprodukte entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen.

Die experimentelle Kontrollierung dieser Schlüsse an den diversen Derivaten des Amylalkohols, sowie an mehreren Substitutionsprodukten der Weinsäure, Aepfelsäure u. a. hat *Guye* genügende Uebereinstimmung

gegeben; dagegen muss vorläufig darauf verzichtet werden, die quantitativen Gesetze zu finden, nach welchen die Aenderungen der Vorzeichen des Drehungsvermögens, sowie ihre absoluten numerischen Variationen sich vollziehen. Weitere Betrachtungen widmet *Guye* noch der Bestimmung des Schwerpunkts der Molekel. — Inbezug auf die Diskussion, die zur Klärung einzelner Beziehungen sich an die Darlegungen von *Guye* geknüpft hat, seien die Publikationen von *Colson, Le Bel, Guye* und *Friedel*[1]) erwähnt.

Die Fundamentalidee *Guye's* sagt, dass numerische Beziehungen existieren zwischen dem Gewicht der Radikale und der Grösse des Drehungsvermögens, resp. dass das Drehungsvermögen kontinuierlich (nicht etwa periodisch) beeinflusst wird von der zunehmenden Masse der Radikale oder Atome; indessen findet in sehr zahlreichen Fällen keine direkte Proportionalität zwischen diesen beiden statt. *Le Bel*[2]) sucht diese Abweichungen zu heben, indem er annimmt, dass, ähnlich wie bei der Refraktion, ein Atom je nach seiner Bindung eine spezifische Wirkung ausübt, wie es z. B. die Refraktion des O in C=O und —OH zeigt, andrerseits können, unter Heranziehung der *Wislicenus'*schen Anschauung von der «begünstigten Position», zwei sich anziehende Gruppen derart aus ihren Stellungen verrückt werden, dass die *Guye'*schen Regeln keine Geltung mehr finden.

Zur Illustration der Aenderungen des Drehungsvermögens mit der Aenderung der Massen oder der Verschiebung des Schwerpunkts betrachten wir das Beispiel der gewöhnlichen Weinsäure:

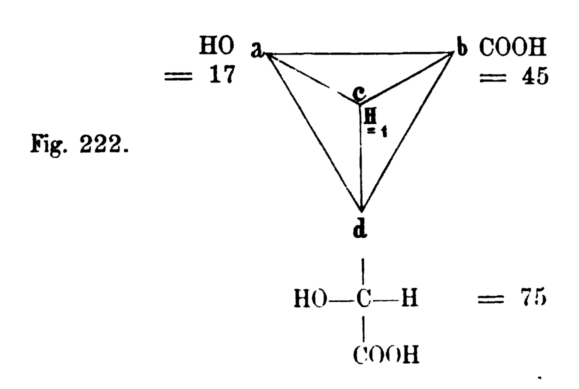


Fig. 222.

---

[1]) Compt. rend. 114, p. 175, 304, 418, 473; —115, 729, 763, 948, 994 (1892).

[2]) Bull. soc. chim. (3) 7, 613.

Ist die Weinsäure selbst in ihrer Drehung Null oder etwas nach links oder rechts, je nach dem indifferenten Lösungsmittel, so wird, wenn

an b = 45 und an d = 75 } statt H : CH_3, C_2H_5 .... gesetzt wird, $(\alpha)_D = +2{,}14^0$, $+7{,}66^0$.....; die Drehung wächst und das Vorzeichen bleibt das gleiche.

Wie gering die erwartete Proportionalität ist, erhellt am grellsten für den Fall des Tartramids, wo statt COOH (= 45) : $CONH_2$ (= 44) also fast ohne Aenderung der Masse, eingetreten ist, — die Drehung steigt aber von Null der Weinsäure auf $(\alpha)j = +134^0$.

Rücken wir den Schwerpunkt nach der andern Seite der Symmetrieebene, d. h. ersetzen wir z. B. in a : HO = 17 durch C_6H_5CO—O = 121 und wird auch d (statt 75) = 179, so muss auch das Vorzeichen sich ändern, also die Dibenzoylweinsäure Linksdrehung zeigen, was auch zutrifft: $(\alpha)D = -117^0$—; wenn wir nun eine Aenderung der Masse in b bewirken, z. B. durch Einführung der CH_3gruppe statt H, wodurch b (= 45) auf 59 steigt, so wird sich auch das $(\alpha)D$ ändern, aber da a = 121 noch überlegen bleibt der Masse b = 59, so bleibt auch das Vorzeichen dasselbe, und nur der numerische Wert der Drehung muss abnehmen; die spez. Drehung des Dibenzoylweinsäuredimethylester ist $(\alpha)D = -96^0$.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Lichtbrechungsvermögen und der optischen Drehung organischer Substanzen hat *Kanonnikow* eine Serie von Untersuchungen angestellt[1]); bedeutet α den Drehungswinkel, φ das Minimum der Ablenkung des gebrochenen Lichtstrahls, A und B zwei Konstanten, die von der Natur der Substanzen abhängen, so lässt sich die obige Beziehung zwischen Drehung und Lichtbrechung folgendermassen formulieren:

$$\alpha = A\varphi + B.$$

Was die Ermittelung der Konstanten betrifft, so wird A direkt durch zwei Versuche mit verschieden konzentrierten Flüssigkeiten von unbekanntem Gehalt ermittelt: $A = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\varphi_1 - \varphi_2}$; danach wird B aus obiger Formel berechnet; alsdann ist $(\alpha)D = A \cdot x = B \cdot y$, wo x und y zwei Koëffizienten, die nur von der Natur des Lösungsmittels abhängig und für ein gegebenes Lösungsmittel ein für allemal durch Versuche zu ermitteln sind. Durch die dargelegten Formeln und Operationen soll nun ermöglicht werden, die spez. Drehung jedes optisch aktiven Körpers aus der Drehung seiner Lösungen zu ermitteln, unter vollständiger Eliminierung des Einflusses der Natur des

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Gesellsch. 20, p. 571 und 686 (1888), — 22, p. 85 (1890), — 23, p. 367.

Lösungsmittels, sowie der Konzentration und der Dichte der Lösungen, — somit frei von allen Nebeneinflüssen. — *Kanonnikow* hat die verschiedenartigsten optisch aktiven Körper (Säuren, Zucker, Kampher etc.) nach seiner Methode studiert; beispielshalber sind die auf obiger Grundlage für den Zucker ermittelten Werte der spez. Drehung nur wenig verschieden von den genauesten, für p = 100 geltenden Daten andrer Forscher, indem nur Differenzen von 0,3 bis 4,6° vorkommen. —

Ueber die schon von *Biot* am Beginn seiner bahnbrechenden Untersuchungen beobachtete Aenderung des optischen Drehungsvermögens durch Konzentration, Lösungsmittel und Zusatz inaktiver Substanzen zu der Lösung des aktiven Körpers und durch die Temperatur liegen die verschiedenartigsten Betrachtungen und Erklärungsversuche vor. Diese Aenderungen sind an sich sehr verschiedener Natur.

1) Einzelne Körper zeigen die eigenartige Erscheinung, beim Polarisieren unmittelbar nach vollzogener Lösung im homogenen Medium eine andere und zwar grössere Drehung zu besitzen, als nach längerem Stehen oder nach dem Erwärmen, — ein Phänomen, das zuerst von *Dubrunfaut* 1846[1]) an der Glucose beobachtet und «Birotation» benannt wurde, weil das Verhältnis zwischen Anfangs- und Enddrehung wie 2:1 war; da indessen ein solches Verhältnis ausser der Glucose bei keiner weiteren aktiven Verbindung konstatiert werden konnte, so schlugen *Tollens* und *Wheeler*[2]) die passendere Bezeichung «Multirotation» oder «Mehrdrehung» vor[3]), es beträgt dieselbe z. B.

für	Lävulose	10:9
	Arabinose . . .	8:5
	Gewöhnl. Milchzucker	8:5
	Xylose	4:1
	Galactose . . .	3:2 u. s. w.*)

Eine der obigen entgegengesetzte Erscheinung, d. h. anfangs geringere und mit der Zeit zunehmende Rotation, wurde zuerst 1856 von *O. E. Erdmann*[4]) an einer Modifikation des Milchzuckers beobachtet, und alsdann an der Maltose 1879 von *Meissl*[5]) und 1880 wiederum am Milchzucker von *Schmöger*[6]) neuentdeckt; *Schmöger* schlug dafür den Namen «Halbrotation» vor, *Tollens* und *Parcus* substituierten

---

[1]) Compt. rend. 23, 42.

[2]) Ann. der Chemie 254, 311.

[3]) Ann. der Chemie 257, 161.

[4]) Fortschritte der Physik 1855 13; Berl. Ber. XIII, 2180.

[5]) Journ. f. prakt. Chemie (2), 21, 284.

[6]) Berl. Ber. XIII, 1915.

*) Ueber Multirotation zweiter Ordnung etc.: *Hammerschmidt*, Chem. Centralbl. 1891, I, 213.

anstatt dieser Bezeichnung den den Tatsachen mehr entsprechenden Ausdruck «Wenigerdrehung»[1]), — dieselbe beträgt

beim Milchzucker 5:7; Rhamnose 1:4;
bei der Maltose 8:9;

2) Während bei den vorerwähnten Substanzen die Aenderung des Drehungsvermögens bei gleichbleibender Konzentration als eine spezielle Funktion der Zeit erscheint, zeigte eine andere Klasse von Verbindungen im gleichbleibenden Lösungsmittel eine mit der Konzentration — aber keineswegs dem Gehalte an aktiver Substanz proportionale — veränderliche Drehung der Polarisationsebene; diese Erscheinung hatte schon 1838 ebenfalls *Biot* zuerst an den Weinsäurelösungen beobachtet, während z. B. für Rohrzuckerlösungen von ihm ein dem Gehalt proportionales Ansteigen der Drehung konstatiert worden war. Zu dieser Klasse von Substanzen gehören meist aktive Individuen mit ausgeprägt saurer oder basischer Natur, also alle in wässriger Lösung als Säure oder Basis reagierenden Körper, sowie deren Kombinationen, wobei die Erscheinung beobachtet wird, dass die Aenderung der Drehung mit grossen Konzentrationsunterschieden um so grösser ist, je stärker nach dem landläufigen Ausdruck die Säure oder Basis ist, z. B. Weinsäure: $q = 99 \cdot (\alpha)_D = + 14{,}90^0$

$q = 5 \cdot (\alpha)_D = + 2{,}6^0$

dagegen Chinasäure: $c = 2 \cdot (\alpha)_D = - 44{,}09^0$

$c = 53 \cdot (\alpha)_D = - 43{,}9^0$,

3) *Biot*[2]) zeigte für die Weinsäure, dass bei ungefähr gleichen Temperaturen (22—25°C) und gleicher Konzentration (0,32°) in Holzgeist eine spez. Drehung von + 4,3°, in Wasser dagegen + 9,5° resultiert; gleichfalls verschiedene Werte für die spez. Drehung gab der Kampher[3]) je nachdem er in Alkohol oder Essigsäure gelöst war. Dieser allmälig in Vergessenheit geratene Einfluss der Natur des Lösungsmittels wurde 1873 von *Oudemans jr.* wiederentdeckt[4]) gelegentlich der Untersuchung von Alkaloïden.

Diese Beeinflussung des Drehungsvermögens der optisch aktiven Substanzen bei der Untersuchung derselben in verschiedenen, indifferenten Lösungsmitteln[5]) ist wiederum am deutlichsten für Säuren, Basen und Salze, beim Uebergang von Wasser als Lösungsmittel namentlich zu organischen Lösungsmitteln; z. B. für

---

[1]) Ann. der Chemie 257, 160.
[2]) Mém. de l' Acad. 15, 93. (1838.)
[3]) *Biot*, Ann. chim. phys. (3) 36, 257. (1852.)
[4]) Ann. der Chemie 166, 65.
[5]) Vergl. auch: «Verhalten optisch aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel», *Rimbach*, Zeitschr. physik. Chemie IX, 698.

Weinsäure, deren spez. Drehung in Wasser stark nach rechts gerichtet ist, die jedoch in Alkohol und Chlortoluol merklich linksdrehend wird. — Notwendigerweise muss sich nun eine Aenderung einstellen, wenn zu Wasser als Lösungsmittel eines dieser organischen Lösungsmittel gegeben wird, wobei überhaupt

4) der Zusatz anorganischer, organischer, neutraler oder im allgemeinen scheinbar indifferenter Substanzen fast durchweg eine Aenderung der spez. Drehung des in wässriger Lösung befindlichen aktiven Individuums bewirkt; so bewirkt der Zusatz von Borax zu Weinsäure- und Zuckerlösung, wie schon *Biot* fand, eine Steigerung der Drehung; ebenfalls erhöhend beeinflusste Aceton die wässrige Lösung des Traubenzuckers, während Harnstoff die Drehung vermindert *(Pribram)*; Anwesenheit von anorganischen Säuren vermindert die Rechtsdrehung der Weinsäure *(Biot)* u. s. w.

5) Eine Aenderung des Drehungsvermögens tritt ferner ein, wo die zur Lösung des aktiven Körpers hinzugefügten inaktiven Substanzen eine chemische Wirkung auf den ersteren ausüben, so namentlich beim Zusatz von inaktiven Basen zu aktiven Säuren und umgekehrt: Asparagin ist in Wasser linksdrehend, wird jedoch durch Schwefelsäure stark rechtsdrehend; die l-Milchsäure wird in ihren Salzen rechtsdrehend u. s. w.

6) Die Beeinflussung des Drehungsvermögens durch die Temperatur steht in sehr engem Zusammenhang mit der chemischen Natur der aktiven Verbindung; Weinsäure besitzt sowohl in fester, als auch in gelöster Form eine mit der Temperatur zunehmende spez. Drehung,[1] z. B.

Wasser: $p = 10.$ $t = 0^{\circ} \cdot (\alpha)_D = +9{,}95^{\circ}$
$t = 100^{\circ} \cdot (\alpha)_D = +23{,}79$ *(Krecke)*, —

dagegen weist eine Rohrzuckerlösung eine von der Temperatur unabhängige spez. Drehung auf.[2]

Es sind wiederum vornehmlich die Elektrolyte (Säuren, Basen, Salze), welche eine solche durch Temperaturschwankungen verursachte, teils erhöhte, teils verminderte Rotation besitzen. —

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass das spezifische Drehungsvermögen aktiver, in Lösung vorkommender Substanzen nicht, wie *Biot* zuerst aus den Beobachtungen an dem Rohrzucker (1819) und Terpentinöl folgerte, eine konstante Grösse ist, — schon *Biot* konnte 1838 an den Weinsäurelösungen dieses konstatieren. In der

---

[1] *Biot,* Mémoires de l'Acad. 16, 229; Ann. chim. phys. (3) 59, 206.
[2] *Tuchschmidt,* Journ. f. prakt. Ch. (2) 2, 235.

Folge haben sich zahlreiche Forscher, teilweise in weiterer Verfolgung der *Mulder*'schen Anschauungsweise (s. o. p. 144) bemüht, sowohl Erklärungen beizubringen über den ursächlichen Zusammenhang zwischen der Grösse und Natur des Drehvermögens mit der Zusammensetzung der aktiven Substanz, als auch über die Aenderung des Drehvermögens je nach dem Lösungsmittel und der Konzentration, wie schliesslich die Ableitung einer von allen störenden Faktoren befreiten Drehungskonstante zu ermöglichen.[1])

Oudemans jr.[2]) sagt in diesem Anlass, «dass die theoretischen Spekulationen, welche von einigen Chemikern über den Zusammenhang des spezifischen Drehungsvermögens verschiedener chemisch ähnlicher Substanzen veröffentlicht worden sind, bei der Veränderlichkeit der Drehungskonstante (?!) unter dem Einfluss verschiedener Umstände einen sehr zweifelhaften Wert haben». *Hesse*[3]) äussert sich folgendermassen: «Das Drehungsvermögen einer Substanz erweist sich blos als die Resultante aus der Wechselbildung verschiedener Faktoren, nämlich der Lagerung der Molekeln beziehungsweise des Volumens derselben, des Lösungsmittels, der Temperatur, der Konzentration, der chemischen Verbindung, der Dissoziation und anderen. Demnach kann es weder eine spezifische Drehkraft noch ein molekulares, multiples oder stabiles Rotationsvermögen geben, wodurch das Verhalten der gelösten Substanzen zu polarisiertem Licht bestimmt wird».

Dass demnach solche aus den einzelnen Lösungen abgeleitete spezifische Drehungen bei den meisten Körpern an und für sich gar keinen Wert besitzen, ist klar und namentlich durch *Hesse*'s schon zitierte Arbeiten bewiesen worden. Infolgedessen hat schon *Biot*[4]) bei seinen Untersuchungen über die Weinsäure den Weg angegeben, auf welchem man eine Bedeutung in diese veränderlichen Zahlen bringen kann. Flüssige aktive Substanzen lassen eine direkte Ermittelung ihrer aktiven Rotation zu, welche für eine gegebene Temperatur einen

---

[1]) *Krecke,* Journ. f. prakt. Chemie (2) 5, 6; dazu *Landolt,* Berl. Ber. VI, 1073, XIV, 296; *Thomsen,* Berl. Ber. XIII, 2168, 2264 ff; XIV, 29, 134, 158, 203, 807, 1647, 1651; dazu *Landolt,* ib. XIV. 296, 1048; ferner *Landolt,* Ann. der Chemie 189, 337; *Hesse,* das. 176, 89, 189; 182, 128 ff; — *Flawitzky,* Berl. Ber. XV, 5; *Sorokin,* Journ. f. prakt. Chemie (2) 37, 327 ff.; *Oudemans jr.,* Berl. Ber. VI, 1166, Ann. der Chemie 166, 65; 182, 33; 197, 48; 209, 38; Rec. de Trav. Pays-Bas I, 18; *Colson,* Compt. rend. 115, 730.

[2]) Ann. der Chemie 166, 77. (1873.)

[3]) ibid. 176, 239. (1875.)

[4]) Mém. de l'Acad. 15, 205 (1838); 16, 254; Ann. chim. phys. (3) 10, 385; 28, 215; 36, 257; 59, 219.

konstanten Wert besitzt. Dagegen erleiden die Drehungsgrössen eine Aenderung, wenn der flüssige oder feste Körper in einem reinen, homogenen, sogenannten indifferenten Lösungsmittel untersucht wurde; diese Veränderlichkeit lässt sich am besten übersehen bei graphischer Darstellung, indem man in ein Koordinatennetz die Prozentmengen an inaktivem Lösungsmittel (q) als Abscissen und die entsprechenden Werte für (α) als Ordinaten einträgt, die Zu- oder Abnahme der spezifischen Drehung stellt sich dann in manchen Fällen als eine gerade Linie dar, sie schreitet also proportional mit q vor und wird durch die Formel

$$(\alpha) = A + Bq$$

ausgedrückt, deren Konstanten A und B aus den Versuchen zu berechnen sind. In anderen Fällen dagegen resultiert eine Kurve (Parabel- oder Hyperbelabschnitte), die durch eine Gleichung mit mehreren Konstanten darstellbar ist:

$$(\alpha) = A + Bq + Cq^2.$$

In beiden Formeln drückt nun A die spezifische Rotation der reinen Substanz aus, während B (und C) die Zu- oder Abnahme derselben darstellen, welche A durch die Beeinflussung von 1 Prozent inaktiven Lösungsmittels erfährt.[1])

Der Entdecker all dieser Verhältnisse, *Biot,*[2]) erklärt sich dieselben durch die Annahme, dass das Drehungsvermögen modifiziert wird 1) entweder durch eine Aenderung der ursprünglichen chemischen Konstitution der optisch aktiven Substanz, oder dass bei Abwesenheit von chemischen Eingriffen 2) eine Uebertragung der Drehung auch auf die inaktive Substanz stattfindet, indem das gesamte inaktive Lösungsmittel sich teilt in den aktiven Stoff unter Bildung von variabel zusammengesetzten Molekulargruppen, die ebenfalls, aber veränderlich aktiv sind und die nun thätigen Elemente der Masse bilden.[3])

Oudemans jr.[4]) kommt auf Grund seiner an Alkaloïden in verschiedenen Lösungsmitteln angestellten Versuche dazu, die *Biot*'sche Auffassung gewisser molekularer Verbindungen und Aenderungen des spezifischen Drehungsvermögens zu adoptieren. Er macht dazu folgende Bemerkungen: «Eine aktive Substanz wird von ver-

---

[1]) vergl. *Landolt,* optisches Drehungsvermögen, p. 53 ff, 60 ff.

[2]) Ann. chim. phys. (3) 29, 35, 341; 36, 405; sowie 59, 206.

[3]) Speziell für die Weinsäure wurde noch eine dritte Annahme als möglich aufgestellt, nämlich dass sie Doppelmolekeln bildet (Mém. de l'Acad. 15; cf. *Aignan,* Compt. rend. 112, 951 ff.

[4]) Ann. der Chemie 166, 73.

schiedenen Lösungsmitteln mit verschiedener Intensität angezogen, und dadurch wird nach der Ansicht vieler Chemiker und Physiker die verschiedene Löslichkeit bedingt. Je nachdem eine Flüssigkeit imstande ist, mehr von einer aktiven Substanz aufzunehmen, wird sie auch innigere molekulare Kombinationen damit bilden können und folglich in einer gewissen Richtung stärker modifizierend auf das spezifische Drehungsvermögen derselben einwirken». —

Landolt[1]) äussert sich in folgender Weise: «Es ist denkbar, dass wenn zwischen die Molekeln einer aktiven Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Molekeln (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird und zwar in der Weise, dass in jeder Molekel der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Aenderung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich etwas ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Aktivität bedingt, modifiziert, und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inaktiven Molekeln zunimmt. Löst man den aktiven Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende spezifische Drehung ergeben, da jede Art von Molekeln mit anderer Anziehung einwirkt. — Eine Uebertragung der Rotationskraft von den aktiven Molekeln auf eine Anzahl mit denselben verbundener inaktiver, wie dies *Biot* (s. o.) als zweite Möglichkeit angenommen hat, lässt sich schwer vorstellen.»

Derselbe Gelehrte[2]) äussert sich drei Jahre später also:

«Bei den aktiven Kohlenstoffverbindungen rührt die Drehung von der Anordnung der Atome in der Molekel her und es ist eine schraubenförmige Gruppierung der ersteren auf verschiedene Weise denkbar. Man könnte annehmen, die Kohlenstoffatome (oder eine Anzahl derselben) sind zu einer geraden Kette vereinigt und die seitlich an dieselben angelegten übrigen Atome bilden Schichten, von welchen jede gegen die vorhergehende um einen gewissen Winkel gedreht ist. Eine solche Molekel lenkt möglicherweise analog den aktiven Krystallen (resp. Glimmerkombinationen) einen polarisierten Strahl ab, welcher in der Axe der Kohlenstoffkette hindurchgeht und zwar um so mehr, je grösser der Verschiebungswinkel der Schichten ist. Durch Gegenwart anderer inaktiver Molekeln (Lösungsmittel), welche Anziehungen auf die Atome des aktiven ausüben, wird die Schraube (resp. Wendeltreppe) auf oder zugedreht und dadurch die Aktivität geändert. Wenn die Aufdrehung so weit gelangt, dass die seitlichen Atome alle in die

---

[1]) Ann. der Chemie 189, 290 und 291.

[2]) *Landolt,* Berl. Ber. XIII, 2337 f.

gleiche Ebene zu liegen kommen, so erfolgt Inaktivität und bei Fortsetzung des Vorganges Umkehrung der Drehungsrichtung». —

Eine bildliche Vorstellung über die Art und Weise, wie diese Beweglichkeit und Verschiebung der Atome zu einem Wechsel der Rotationsrichtung führen kann, gibt *R. Pribram.*[1])

«In den beigefügten Figuren 223 und 224 stellen die ungleich grossen Kugeln 1, 2, 3, 4 die mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom C verbundenen vier verschiedenen Atome oder Gruppen dar, welche die Ecken eines irregulären Tetraëders bilden. Bleibt die Lage von 1,4

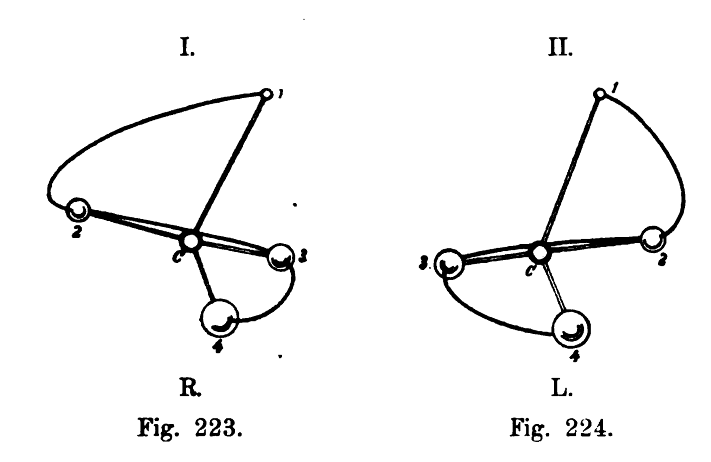


Fig. 223. Fig. 224.

unverändert, so brauchen blos die Kugeln 2, 3 ihre Stellung zu tauschen, um beim Legen einer Schraubenlinie durch 1,2,3,4, diese letztere entweder nach rechts (Fig. 223) oder nach links (Fig. 224) verlaufend zu erhalten. Es ergiebt sich hierdurch ein Bild der beiden entgegengesetzt aktiven Modifikationen einer Molekel. Denkt man sich nun weiter die Atome 2,3 zu einander in gleichbleibender Lage und beide mit der Ebene 2,3C aus der Stellung Fig. 223 in die von Fig. 224 sich herumdrehend, so könnte dies eine Vorstellung geben von der durch Einfluss eines inaktiven Mediums bewirkten fortschreitenden Aenderung des Drehungsvermögens, sowie von dem endlich erfolgenden Wechsel der Rotationsrichtung. Der Durchgang durch den inaktiven Zustand, den man in letzterem Falle beobachtet, würde dann eintreten, wenn die Ebene 2,3C zusammenfällt mit derjenigen, in welcher die Kugeln 1,4C liegen.»

---

[1]) Berl. Ber. XX, 1843.

Werden diese Verhältnisse als Ursachen der Aenderung des Drehungsvermögens angesehen, d. h. wird der ganze Vorgang als eine Folge einer Massenwirkung der inaktiven Molekeln dargestellt, dann kann bei fortgesetzter Verdünnung die stetige Aenderung der Atomgruppierung immer weiter stattfinden, ohne dass von gewissen Lösungsmittelmengen an eine Konstanz der spez. Drehung eintreten muss; die Messungen *Pribram's* haben denn auch bis in Verdünnungen von 0,2% hinauf bei Weinsäure, Nikotin und Rohrzucker eine fortschreitende Zu- oder Abnahme erkennen lassen.

Th. Thomsen[1]) geht wieder auf die alte *Biot'*sche Erklärungsweise zurück und vermutet, dass die in Frage stehenden Aenderungen der optischen Aktivität auf die Bildung (ausser von Salzen) von Hydraten, Alkoholaten u. s. w. zurückzuführen seien, wonach chemische Ursachen anzunehmen wären. Mit dieser Auffassung deckt sich die Hypothese von *Bremer.*[2]) Auch er lässt die aktive Substanz mit einer bestimmten Anzahl von Molekeln des inaktiven Lösungsmittels chemische Verbindungen eingehen (z. B. Hydrate), welche entweder ein stärkeres, schwächeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, als der ursprüngliche Körper. Je nach der Molekelanzahl dieser sich bildenden Verbindungen, die mit wachsender Verdünnung sich vermehren müssten, könnte auch eine Zu- oder Abnahme der Drehung auftreten. Diese Anschauung illustriert *Bremer* an dem Beispiel der Aepfelsäure durch die Entstehung der beiden Hydrate:

$$C_4H_6O_5 + H_2O = C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH \text{ und}$$
$$C_4H_6O_5 + 2H_2O = C(OH)_3 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C(OH)_3,$$

welche eine Linksdrehung besitzen sollen, während die nicht hydratisierte Säure nach *Schneider* rechtsdrehend ist.

Als eine Uebertragung dieser Phänomene, welche in wässerigen Lösungen sich abspielen sollen, auf organische oder organisch-wässerige Lösungen ist die folgende Hypothese zu betrachten. Für alkoholisch-wässerige Lösungen hat sie *Rayman*[3]) zur Erklärung der Rotationsänderungen der wasserhaltigen Rhamnose angewandt, wobei die Entstehung von stark linksdrehenden Alkoholaten, etwa:

$$C_5H_{11}O_4 \cdot C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown OH \end{matrix}$$ zugelassen wird, welche bei Zusatz von Wasser, unter Abnahme der Drehung, teilweise dissoziiert werden sollen.

[1]) Berl. Ber. XIV, 808; Journ. f. prakt. Chemie (2) 32, 229; 34, 83.

[2]) Rec. de Trav. chim. Pays-Bas III, 162, 336. 1884.

[3]) Berl. Ber. XXI, 2049.

Anlässlich des Studiums von wässerigen Traubenzuckerlösungen unter Zusatz wachsender Mengen von Aceton konstatierte *Pribram*[1]) dass mit zunehmendem Acetongehalt auch die Rechtsdrehung der Lösung zunimmt. Da nun der Traubenzucker bekanntlich in wässerigen Lösungen die «Birotation» genannte Erscheinung zeigt, welche gewöhnlich durch das Vorhandensein von komplizierten, allmälig zerfallenden Krystallmolekeln neben Einzelmolekeln in der Lösung erklärt wird, so stellt *Pribram* seine mit Aceton bewirkten umgekehrten optischen Erscheinungen den rein wässerigen Lösungen gegenüber, und — die für diese gegebenen Erklärungen als richtig voraussetzend, — schliesst er rückwärts: «Man kann annehmen, dass durch Zufügung von Aceton zu einer wässerigen Zuckerlösung ein Zusammentreten der Einzelmolekeln des Zuckers zu grösseren Gruppen erfolgt und zwar um so mehr, je mehr Aceton in der Lösung ist.»[2])

Die Idee der polymeren Zustände ist ausser auf den Traubenzucker, in neuerer Zeit wiederholt auch zur Erklärung der optischen Rotationsanomalien freier Säuren herbeigezogen worden. *Louis Bell*[3]) sucht z. B. nachzuweisen, dass die Aenderungen der spezifischen Rotation bei Aepfelsäure und Weinsäure, mit wechselnder Temperatur und Konzentration, nur mit der Annahme der Entstehung und des durch Verdünnung und Temperatur verursachten Zerfalls polymerer, in entgegengesetzter Richtung drehender Modifikationen dieser Säuren in Einklang zu bringen seien, wogegen die Annahme einer Hydratbildung *(Bremer)* als unzulässig bezeichnet wird. *Aignan*[4]) giebt sogar die genaue Zusammensetzung der polymeren Modifikation der Weinsäure an: $(C_4H_6O_6)_2$.

Nach *Guye* (Etude sur la dissymmetrie etc. p. 82) kann der in wässeriger Lösung (z. B. $c = 1{,}95$) für Weinsäure erhaltene Wert $(\alpha)_D = +1{,}441^0$ der eines Weinsäurehydrats, oder auch vielleicht der einer polymeren Weinsäure sein.

Eine Hydratisierung, speziell bei den Zuckerarten, lässt *E. Fischer*[5]) in wässerigen Lösungen sich vollziehen, indem er dadurch eine Erklärung für die «Multirotation» der Zuckerarten zu erbringen hofft; so könnte z. B. der wasserfreie Traubenzucker in Wasser zunächst als $C_6H_{12}O_6$ sich lösen und allmälig sich in den siebenwertigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ mit konstanter (End-)Drehung verwandeln.

---

[1]) Monatsch. IX, 395.
[2]) Berl. Ber. XXI, 2602.
[3]) Amer. Chem. Journ. 7, 120.
[4]) Compt. rend. 112, 951.
[5]) Berl. Ber. XXIII, 2626.

Auf Grundlage seiner oben[1]) entwickelten Hypothese giebt *Fock* (l. c.) auch einen Erklärungsversuch über die Beeinflussung der spez. Drehung gelöster Substanzen durch inaktive Molekeln. «Durch die Gegenwart aktiver Molekeln muss die Rotationsbewegung der inaktiven Molekeln nach den Prinzipien der Mechanik in dem Sinne beeinflusst werden, dass schliesslich von diesem eine grössere Anzahl in dem durch die aktiven Molekeln gekennzeichneten Sinne rotiert, als in dem entgegengesetzten Sinne[2]). Die Folge davon wird sein, dass die Drehung der Polarisationsebene sich grösser gestaltet oder, allgemein gesprochen, die Beeinflussung des spez. Drehungsvermögens durch inaktive Körper beginnt verständlich zu werden. — Bei näherer Betrachtung der Verhältnisse wird man sogar finden, dass nicht allein eine Verstärkung, sondern auch eine Verminderung, ja selbst eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens durch eine inaktive Substanz möglich erscheint. Ob eine Verminderung oder eine Vermehrung des spezifischen Drehungsvermögens eintritt, wird allgemein davon abhängen, ob bei entsprechender Stellung der Pole der inaktiven und der aktiven Molekeln die gleichen oder die entgegengesetzten Richtungen der Rotationsaxen dem Durchgang der Lichtstrahlen den bezüglichen grössten Widerstand entgegensetzen. Im ersten Fall wird eine Verstärkung, im letzteren dagegen eine Verminderung des Drehungsvermögens eintreten. Im Allgemeinen wird ferner der Einfluss eines inaktiven Körpers wohl desto grösser sein, je höher sich derjenige Prozentsatz der gesamten Molekularenergie gestaltet, der in der Form von Rotationsenergie vorhanden ist. Ist dieser Prozentsatz bei der inaktiven Substanz sehr gross, bei der aktiven dagegen gering, so scheint mir auch sehr wohl eine völlige Umkehrung des Drehungsvermögens plausibel.»

Wyrouboff[3]) kommt auf Grund einerseits der Rotationsgleichheit von Lösungen des isomorphen Strychninsulfats und -Selenats, und andererseits der Thatsache, dass das Chinidin in alkoholischen Lösungen nicht als Anhydrid, sondern als «krystallinisches Chinidin», d. h. eine Molekel Alkohol enthaltend, existiert, wodurch dann die Rotation dieser Base in Änthyl- und Methylalkohol sich als gleich errechnet, zu der allgemeinen Formulierung:

> «Geometrisch und optisch isomorphe Körper besitzen in Lösung ein nahezu gleiches spezifisches Drehungsvermögen.»

Hieraus folgert der Verfasser zwei weitere Regeln:

1) Das Rotationsvermögen der gelösten, wie der krystallisierten Körper hängt von der Symmetrie der krystallinischen Anordnung ab;

---

[1]) Vergl. p. 150.

[2]) Vergl. die zweite Hypothese *Biot's* und *Landolt's*, p. 167 u. 168.

[3]) Compt. rend. 115, 832 (1892); cf. Chem. Centralbl. 1893, I, 5.

2) das gelöste Teilchen behält diese Anordnung; da diese Symmetrie nicht allein von der chemischen Molekel, sondern auch von dem Krystallwasser oder dessen Substituenten abhängt, so giebt es in der Lösung keine Dissoziation, noch weniger eine Trennung in die elektrolytischen Elemente, welche man als Jonen bezeichnet. —

Die im Vorhergehenden dargelegten Erklärungsversuche der Ursachen dieser Wirkungen des Lösungsmittels, der inaktiven Beimengungen, sowie der Konzentration und Temperatur lassen sich unter folgende drei Gesichtspunkte bringen:

Erstens: Es kann beim Zusatz einer inaktiven Substanz zu dem aktiven Körper eine chemische Änderung der optisch aktiven Molekeln eintreten; es entstehen aus optisch aktiver Säure und anorganischer Base — und umgekehrt — genau definierbare und auch ausserhalb der Lösung existenzfähige Salze, welch chemischer Vorgang eine Änderung des optischen Drehungsvermögens sehr wohl voraussehen und erklärlich erscheinen lässt. Dass nun diese neuen chemischen Verbindungen eine mit der Konzentration, Temperatur und Anwesenheit bestimmter Stoffe veränderliche Drehung besitzen, lässt sich aus der Dissoziationshypothese ungezwungen ableiten. Liegt uns z. B. in wässeriger Lösung eine Säure, Base oder ein Salz — allgemein ein Elektrolyt — vor, dessen optische Drehung für sehr verschiedene Konzentration untersucht wird, so muss nach den Prinzipien dieser Hypothese, wegen der für weit auseinanderliegende Konzentrationen sehr verschiedenen Dissoziationsgrade des Elektrolyts, notwendigerweise eine parallel mit der Verdünnung verlaufende veränderliche Drehung erfolgen; fügen wir nun zu einer solchen wässerigen Lösung einen beispielshalber organischen, chemisch indifferenten Körper, so ist nach den verschiedenen Methoden der Nachweis erbracht und möglich, dass dadurch der Dissoziationsvorgang der aktiven Verbindung entsprechend der Menge des neuen organischen Zusatzes verlangsamt oder ganz aufgehoben wird, — es muss demnach eine merkliche Änderung auch des Rotationsvorganges sich einstellen. Allgemein gesprochen muss in allen den Fällen, wo durch Eingriffe irgend welcher Art erhebliche Dissoziationsänderungen des optisch aktiven Elektrolyten stattfinden, auch eine parallel verlaufende Änderung des optischen Drehungsvermögens auftreten.

Für die hohe Wahrscheinlichkeit dieser Anschauung von der an sich durchaus konstitutiven, aber bei hoher, fortgeschrittener Dissoziation additiv werdenden Eigenschaft der optischen Drehung spricht die Erfahrung — welche von der elektrolytischen Dissoziationstheorie auch vorausgesehen wird — dass in hohen Verdünnungen die verschiedenen Salze ein und derselben aktiven Säure, indem sie nahezu völlig dissoziert sind in die negativen Säuren- und die positiven

Metallionen, die gleiche spezifische Drehung besitzen, indem alsdann in allen wässerigen Lösungen die Drehung nur von den aktiven negativen Jonen erzeugt wird. Auf Grund seiner Messungen an den verschiedenen Derivaten (Salzen) der Cholsäure fand schon 1863 *Hoppe-Seyler*[1]) dass «ein bestimmter Atomkomplex in allen diesen Verbindungen die Circumpolarisation bedinge»; 1885 formulierte *Oudemans jr.*[2]) seine Erfahrungen dahin, dass die spez. Rotation einer aktiven, an inaktive Substanzen gebundenen Säure oder Basis in verdünnten wässerigen Lösungen unabhängig ist von der Natur dieses inaktiven Bestandteils.

Man vergleiche nur die Messungen an den Salzen der Weinsäure, Aepfelsäure, Chinasäure, Kampfersäure, Cholsäure, Podocarpinsäure u. a., um die Berechtigung derartiger Auffassungen einzusehen.[3])

Die durch Hinzugabe von Borsäure (oder Borax) zu aktiven Substanzen (Weinsäure, Zuckerarten u. s. w.) entstehenden Rotationsänderungen — welche ebenfalls zuerst von *Biot* beobachtet und genau studiert worden sind[4]) — haben ihre Ursachen höchst wahrscheinlich in einer chemischen Veränderung des aktiven Körpers; es scheint dieses namentlich aus den elektrischen Untersuchungen derartiger Systeme hervorzugehen. Denn während z. B. Mannit sowohl, als auch Borsäure einzeln in wässeriger Lösung gar keine oder zwei der schlechtesten Elektrolyte sind, zeigen ihre Gemische in wässeriger Lösung eine gute Stromleitung, durch die Kombinierung beider ist also eine neue Verbindung entstanden, die ein Elektrolyt und nur in Gegenwart seiner Komponenten existenzfähig ist.[5])

Diese Borsäurekombinationen vermitteln nun den Übergang zu den in der nächsten Gruppe zu besprechenden Hydraten, Alkoholaten u. a.

Zweitens: Es lagern sich in der Lösung mehrere optisch aktive Molekeln aneinander, d. h. es tritt Polymerisierung der aktiven Substanz ein; umgekehrt kann — beim Übergang aus dem krystallinischen in den gelösten Zustand — die aktive Substanz, ohne sofort in ihre Einzelmolekeln zu zerfallen, in der Lösung in Form von

---

1) Journ. f. prakt. Chemie 89, 265.

2) Rec. de Trav. chim. Pays-Bas IV, 166.

3) Klare Darlegungen dieser optischen Verhältnisse finden sich in *Ostwald's* Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, p. 473 ff., 805 ff. 1891.

4) Mém. de l'Acad. 16, 229; Ann. chim. phys. (3), 11, 82; 29, 341, 430, 59, 229.

5) *Magnanini*, Gazz. chim. XX, 428; Zeitschr. physik. Chemie VI, 58.

komplizierteren und erst mit zunehmender Verdünnung sich spaltenden Molekelgruppen auftreten. Andrerseits lagern sich aneinander der optisch aktive Körper und die inaktiven in der Lösung befindlichen Substanzen, indem sich Hydrate, Alkoholate u. s. w., oder, allgemein gesprochen, molekulare, ausserhalb der Lösung nicht bekannte oder nur beschränkt existenzfähige Verbindungen bilden, die von verändertem und von der Konzentration unter Zerfall in die Komponenten abhängigen Drehungsvermögen sind, oft aber auch als chemische Verbindungen betrachtet werden.

Was nun die Auffassung betrifft, dass die aktiven Substanzen, statt in Einzelmolekeln, zu Molekularaggregaten vereint in der Lösung vorkommen, welche Ursache speziell für die «Mehrrotation» des Traubenzuckers wiederholt herangezogen wird, so lässt sich diese Erklärung durch das Experiment kontrollieren: zeigt eine frisch bereitete Traubenzuckerlösung mit einer Anfangsdrehung nahe $+100^{\circ}$, eine ganz differente Molekulargrösse gegenüber einer Traubenzuckerlösung mit dem Endwert $(\alpha)_D + = 52^{\circ}$? Die Ermittelung des Molekulargewichts nach der Gefriermethode ergab *Arrhenius*[1]), dass, während das Drehungsvermögen im Laufe von 18 Stunden im Verhältnis von 9 : 5 abnahm, der Gefrierpunkt von 0·758 : 0·767 sich änderte — womit die erwähnte Anschauung, wenigstens für den gegebenen Fall als durchaus unzutreffend bezeichnet werden muss.

Die Existenz von sogenannten Molekularverbindungen, als Alkoholate, Hydrate der Säuren etc., ist nach den Lehren der «Hydrattheorie» möglich — die Berechtigung der Heranziehung solcher Hydratverbindungen behufs Erklärung der optischen Drehungsanomalien steht daher im engsten Zusammenhang mit der Frage nach der Berechtigung und Wissenschaftlichkeit der «Hydrattheorie» überhaupt und steht natürlich für alle Anhänger der letzteren von vornherein ausser Frage; es kann darum an diesem Ort von einer eingehenderen Prüfung dieser Probleme füglich Abstand genommen werden.

Drittens: Die inaktive Substanz wirkt nur mechanisch auf den aktiven Körper, indem sie die Dimensionen in den aktiven Molekeln modifiziert, d. h. sie verändert den Abstand, sowie die Konfiguration der Atome innerhalb der aktiven Molekel und beeinflusst dadurch die Art der Atomschwingungen. Diese Beeinflussung muss um so grösser werden, je grösser die Zahl der inaktiven Molekeln wird, oder — bei gleicher Zahl derselben — je grösser das Molekulargewicht der inaktiven Substanzen ist.

Nachdem im Vorstehenden zur allgemeinen Orientierung die stereochemischen Gesichtspunkte der optischen Aktivität dargelegt, die ver-

[1]) Zeitschr. physik. Chemie. II, 500.

schiedenartige Beeinflussung der optischen Drehung gegenüber inaktiven Substanzen, Konzentrations- und Temperaturänderungen kurz skizziert und zum Schluss die allgemeinen kausalen Verhältnisse dieser Veränderlichkeit im Lichte der verschiedenen Hypothesen betrachtet worden sind, soll nun die folgende Zusammenstellung von dem Beobachtungsmaterial nur diejenigen organischen Verbindungen geben, deren Konstitution in Bezug auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome möglichst erforscht und sicher gestellt erscheint. Angaben über die optischen Eigenschaften von Körpern mit ganz dunkler Konstitution sind daher nicht berücksichtigt worden. Von den physikalischen Eigenschaften sind angeführt die für charakteristisch geltenden Schmelz- oder Siedepunkte, Löslichkeit, elektrische Leitfähigkeit — von dem chemischen Verhalten fand Berücksichtigung all das, was mit dem Verschwinden oder Auftreten des optischen Drehungsvermögens in Beziehung steht. Die Daten der Verbrennungswärmen der optischen Verbindungen wurden für die einzelnen Individuen nicht angeführt; sie finden sich sämtlich zusammengestellt von *Stohmann.*[1])

Es ist vielleicht noch ein Wort über die Anordnung der (aktiven) chemischen Verbindungen zu sagen; die namhaft gemachten Körper sind untergebracht stets unter den zugehörigen Alkoholen, gemäss der neueren Auffassung; so wird z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{als entstanden gedacht aus} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

und findet sich demnach auch als Derivat des letzteren, zweiwertigen Alkohols, aufgeführt. Es folgen also aufeinander: Einwertige Alkohole und ihre Derivate, zweiwertige Alkohole und deren Derivate u. s. f. Die Reihenfolge der verschiedenen Derivate ist die folgende: obenan stehen meist die Naturprodukte, an die die weiteren Abkömmlinge sich anschliessen.

Was die angewandte Nomenklatur betrifft, so ist der Versuch gemacht worden, neben den sonstigen landläufigen und oft zahlreichen Bezeichnungen einer Verbindung, stets ihren die optischen Eigenschaften wiedergebenden Namen besonders hervorzuheben, wobei alle die als r- oder Rechts-Säuren etc. bezeichneten Individuen analog der von *Fischer* für die Zuckerderivate gebrauchten Kennzeichnung als d- (dextrogyre), die linksdrehenden als l- (laevogyre) aufgeführt werden. Für die der Traubensäure entsprechenden racemischen inaktiven Modifi-

[1]) Zeitschr. physik. Chemie, VI, 334 ff., X, 410 ff.

kationen ist die Wahl zwischen der alten Bezeichnungsweise als Para- und der *Fischer*'schen als i- die Entscheidung offen gelassen worden, obwohl vielleicht die fernere, einheitliche Anwendung der letzteren empfehlenswert wäre, dann könnte für die nicht spaltbare inaktive Form die schon durch die Mesoweinsäure vertraute Bezeichnung Meso-Modifikation als typisch beibehalten werden. Die inaktiven Formen sind am Schluss der aktiven ebenfalls aufgenommen worden, um die Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften zwischen inaktiven und aktiven Modifikationen ein und desselben Körpers hervortreten zu lassen.

Das gesamte auf die optische Drehung bezügliche Material bis zum Jahre 1879 findet eine musterhafte Bearbeitung in dem bekannten Werk von *Landolt*: «Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig, 1879.»

Als eine teilweise Ergänzung dieser Monographie kann die im Jahre 1891 in italienischer Sprache erschienene Arbeit von *G. Errera*: «Lezioni sulla Polarimetria. Torino, 1891», betrachtet werden; dieselbe giebt neben allgemeinen und praktischen Darlegungen eine vollständige Uebersicht aller bis 1891 als optisch aktiv erkannten organischen Stoffe, ohne jedoch die Zahlenwerte oder Litteraturhinweise für die Einzelverbindungen zu bringen; ferner finden sich daselbst sehr sorgfältige Angaben über Spaltung inaktiver und Drehungsänderung aktiver Substanzen u. a. m.

Eine nur namentliche Aufführung der teils natürlich, teils künstlich gewonnenen aktiven Verbindungen findet sich ferner in den schon früher zitierten Werken über Stereochemie von *van't Hoff-Meyerhoffer* und *Besredka-Zelinsky,* beide 1892 erschienen. (s. o. p. 135.)

Eine abgerundete, trotz ihres kleinen Umfangs reichhaltige und sehr klar gefasste Abhandlung über optische Drehung findet sich im *Ladenburg*'schen Handwörterbuch der Chemie unter «Licht» und hat *E. Wiedemann* zum Autor.

Die in nachfolgender Zusammenstellung benutzten Bezeichnungen bedeuten:

d = Dichte der angewandten aktiven Flüssigkeit.
Fp. = Schmelzpunkt der Substanz.
Sdp. = Siedepunkt der Flüssigkeit.
p = Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 gr Lösung.
q = Anzahl Gramme inaktiven Lösungsmittels in 100 gr Lösung.
c = p·d = Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung.

$(\alpha)_D = \frac{100\alpha}{l \cdot d}$ spezifische Drehung bei an sich flüssigen Verbindungen, wobei

α = den für gelbes Natriumlicht beobachteten Drehungswinkel und
l = Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern bedeuten; dagegen

$(\alpha)_D = \frac{100\ \alpha}{l \cdot p.d.} = \frac{100\ \alpha}{l \cdot c}$ spezifische Drehung in inaktiven Flüssigkeiten.

K = Affinitätskonstante (bei Säuren).
t = Beobachtungstemperatur.

Die im nachfolgenden Text befindlichen Litteraturangaben sind in derselben Weise abgekürzt worden, wie solches in *Beilstein's* «Handbuch der organischen Chemie», III. Aufl., der Fall ist.

I. Einwertige Alkohole und Derivate.

l-Methyläthylcarbinol,
l-Butanol 2, sek. Butylalkohol:

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\mathbf{C}}}-C_2H_5.$$

Dieser theoretisch einfachste Repräsentant eines aktiven einwertigen Alkohols entsteht durch Pilzwucherung aus sekundärem inaktivem Butylalkohol. (*Le Bel,* Notice sur les travaux scientif. p. 23, Paris 1891; *Combes et Le Bel,* Bl. (3) 7, 552. 1892).

l-Amylalkohol,
l-Methyläthylcarbincarbinol.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\mathbf{C}}}-CH_2OH$$

Sdp. 128°. Kommt im Gährungsamylalkohol vor. Um ihn zu isolieren, kann man

1) das rohe Gemisch mit H_2SO_4 behandeln; die entstandenen Amylschwefelsäuren führt man in ihre Barytsalze über — durch fraktionierte Krystallisation der letzteren aus Wasser kann man das aktive, $2^1/_2$ Mal leichter lösliche, von dem inaktiven Salz trennen (*Pasteur,* C. r. 41,296; A. 96, 255); oder

2) leitet man einen Strom trockenen Chlorwasserstoffs durch das Gemenge beider Alkohole, wobei zuerst der inaktive Anteil esterifiziert wird; durch frakt. Destillation kann man den unangegriffenen aktiven Alkohol isolieren (*Le Bel,* C. r. 77, 1021).

Der l-Amylalkohol wird durch mehrstündiges Erhitzen mit etwas festem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr auf 160° um die Hälfte im Polarisationsvermögen vermindert (*Erlenmeyer* und *Hell,* A. 160, 303); durch wiederholte Destillation mit Aetzkali, noch schneller mit Natrium, wird er ganz inaktiv (*Le Bel,* Bl. [2] 25, 199); Auflösen

von metallischem Natrium in der Kälte hat nur eine ganz geringe Drehungserniedrigung des aktiven Amylalkohols zur Folge (*Guye*[1]), Dissymétrie, p. 42). Dagegen bewahrt er seine Aktivität beim Erwärmen mit Wasser unter Druck, mit Ammoniak auf 180°, mit Essigsäure auf 170° (*Borucky*, Chem. Centralbl. 1887, 580).

Das Rohgemisch von i-Amylalkohol und l-Amylalkohol wird durch Pilzwucherungen unter Zerstörung der l-Modifikation in einen rechtsdrehenden Amylalkohol verwandelt (*Le Bel*, Bl. [2]31, 104; C. r. 87, 213).

Der l-Amylalkohol gibt aktive meist rechtsdrehende Derivate (s. u.) und seine Rotation ist:

$\alpha j = -4^0$ (*Pasteur* l. c.), $-3 \cdot 4^0$ (*Pedler*, A. 147, 245). —
$(\alpha)_D = -2{,}82^0$ (*Just*, A. 220, 157).
$\alpha_D = -3{,}18^0$ (*Ley*, B. VI, 1365).
$\alpha_D = -4^0 38^1$ (*Le Bel*, Bl. [3] 3, 788).
$\alpha_D = -4{,}53$ bis $4{,}63^0$ (*Le Bel*, Bl. [2] 21, 542),

oder wenn $d = 0{,}810$: $(\alpha)_D = -5{,}7^0$.

Die sonstigen, viel niedrigeren Angaben über die Linksdrehung dieses Alkohols sind, als von unreinem Material stammend, nicht angeführt.

Die nachbenannten aktiven Derivate sind durch einfache Reaktionen aus dem l-Amylakohol erhalten worden.

Chloramyl: $CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\mathbf{C}}}-CH_2Cl$:

Sp. 97—99° · $d_{15} = 0{,}886$. $(\alpha)_D = +1{,}24^0$.
Bromamyl: Sp. 117—120° · $d_{15} = 1{,}225$. $(\alpha)_D = +3{,}5$.
Jodamyl: Sp. 144—45° · $d_{15} = 1{,}54$. $(\alpha)_D = +5{,}41^0$.
Le Bel, (Bl. [2] 25, 545; 1876.)

Methyläthylpropylmethan: $CH_3-\overset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{\displaystyle H}{\mathbf{C}}}-C_3H_7$.

Sp. 91° · $d_{20} = 0{,}6895$. Entsteht aus akt. Amyljodid $+C_2H_5J+Na_2$ · $(\alpha)_D = +3{,}93^0$. (*Just*, A. 220, 154.)

[1]) Das Seite 158 zit. Werk.

$$\textbf{Diamyl:}\ CH_3-\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\mathbf{C}}}}-CH_2-CH_2-\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\mathbf{C}}}}-CH_3.$$

Sp. 159—162° · d_{22}=0,7463. Entsteht aus aktivem Amyljodid und Natrium (*Just*, A. 220, 155), vielleicht identisch mit dem aus aktiver Kapronsäure durch Elektrolyse entstehenden Diamyl (α_R = 3,20°). (*Wurtz*, A. chim. [3] 51, 358.)

$(\alpha)_D = +8{,}69^0$ *(Just)*.

$$\textbf{Phenylamyl:}\ CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{\mathbf{C}}}}-CH_2\cdot C_6H_5.$$

Sdp. 193°.

Die aus Bromamyl und Brombenzol mittels Na (nach *Fittig*) gewonnene Probe gab $\alpha_D = +1^0 4'$. *(Guye.)*

Dagegen erwies sich das nach der *Friedel-Crafts*'schen Methode dargestellte Präparat als inaktiv. *(Guye.)*

Cyanamyl: $\alpha_R = +1{,}22^0$ (*Wurtz*, A. chim. [3] 51, 358); giebt eine rechtsdrehende Kapronsäure: $\alpha_R = +1{,}22^0$. *(Wurtz.)*

Amylsulfhydrat: Sp. 120°. $(\alpha)_D = +0{,}47^0$ (*Guye*, Etude s. l. dissym. mol. p. 39 ff.)

Amylrhodanat: Sp. 196–98°. $(\alpha)_D = +1{,}07^0$ *(Guye.)*

$$\textbf{Gemischte Aether des Amylalkohols:}\ CH_3-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\underset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{\mathbf{C}}}}-CH_2O-R\ (\textit{Guye}, 39\ \text{ff.})$$

($R = CH_3, C_2H_5, C_7H_7$ u. s. f.)

Methyläther:	Sp. 90— 95°:	$\alpha_D = +0^0 7'$.
Aethyläther:	Sp. 110—111°:	$\alpha_D = +0^0 12'$.
Benzyläther:	Sp. 232—233°:	$\alpha_D = +0^0 53'$.
	228—232°:	$\alpha_D = +1^0 2'$.
Amyläther:	Sp. 169—171°.	$\alpha_D = +0^0 22'$.
Isobutyläther:	Sp. 145—147°.	$\alpha_D = +0^0 5'$.

Diese Verbindungen wurden hergestellt durch Lösen von **Natrium** in der Kälte in überschüssigem Amylalkohol und Zusatz der berechneten Mengen des betreffenden Chlorids: Da sämmtliche Derivate aktiv geblieben sind, so folgt, dass in der Kälte die Inaktivierung nur geringfügig sein kann, während sie in der Hitze vollständig ist. (*Le Bel*, s. o.)

Ester des Amylalkohols: $CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{C}}-CH_2O-CO-R$

($R = H, CH_3, C_2H_5$ u. s. w.)

Ameisensäureamylester: Sp. 123,5 — 124,5°. $\alpha D = +0°10'$.	*Guye*, l. c.
Essigsäureester (Amylester): Sp. 139 — 140°. $\alpha D = +1°29'$.	
Chloressigsäureester: Sp. 190 — 193°. $\alpha D = +1°35'$.	
Propionsäureester: Sp. 160 — 161°. $\alpha D = +1°24'$.	

Buttersäureester: Sp. 170,3°. $d_0 = 0,8769$. $(\alpha)D = +1,05°$ (*Pierre et Puchot*, C. r. 76, 1332).

Benzoësäureester: Sp. 254 — 157°. $\alpha D = 2°15'$ *(Guye)*; inaktiviert sich bei der Destillation.

Alle Ester wurden dargestellt, durch Erhitzen eines mit einer Spur Schwefelsäure versetzten Gemisches von Alkohol und der betreffenden Säure, auf dem Wasserbade. *(Guye.)*

Amyloxalat: Sp. 263 — 66°. $\alpha D = +2°40'$	*Guye.*
Amylnitrit: Sp. 96 — 98°. $\alpha D = +0°35'$	
Amylnitrat: $\alpha D = +1°12'$	

Amylschwefelsäure und ihre Salze sind in wässeriger Lösung rechtsdrehend. *(Pasteur, Guye).*

Amylamin: $C_5H_{11} \cdot NH_2$.

$\alpha D = -3°5'$ bis $3°30'$ (*Plimpton*, J. Chem. Soc. 39, 332; C. r. 92, 531, 883).

Das Chlorhydrat ist stark rechtsdrehend.

Diamylamin $(C_5H_{11})_2NH$: $\alpha D = +5°15'$ *(Pl.)*

Chlorhydrat in Wasser $p = 7,84$. $(\alpha)D = +12,7°$. *(Pl.)*

Triamylamin $(C_5H_{11})_3N$: $\alpha D = +44^0$. Chlorhydrat stark rechtsdrehend. } *(Pl.)*

Ameisensaures Amylamin $\left(HCOON\begin{matrix} H_3 \\ C_5H_{11} \end{matrix}\right)$, propionsaures und d-valeriansaures Amylamin sind, in den betreffenden Säuren als Lösungsmittel, rechtsdrehend (*Guye,* l. c. p. 48).

Dichloramylamin $C_5H_{11}N—Cl_2$ (*Berg,* Bl. [3] 3, 685): $\alpha D = +2^0 6'$. *(Guye.)*

Das ebenfalls von *Berg* präparierte Chlordiamylamin war dagegen ganz inaktiv, hatte also bei der Darstellung sich in die racemische Modifikation verwandelt.

Oxypropylendiamylamin: $(C_5H_{11})_2NC_3H_7O$. $\alpha D = 2^0 10'$. *(Guye.)*

Amylaldehyd (Valeraldehyd): Sp. 92,5° $d_0 = 0{,}8209$.

$(\alpha)D = +0{,}8^0$ (*Pierre et Puchot,* l. c.).
$(\alpha)D = +1{,}7^0$ (*Erlenmeyer* und *Hell,* A. 160, 257).
$\alpha D = +$ (*Guye,* l. c. p. 56).

Valeraldoxim: Sdp. 160—162°. $\alpha D = +0^0 45'$ (*Guye,* l. c. p. 44).

d-Valeriansäure, d-Aethylmethylessigsäure:

$$CH_3—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—COOH$$

Sie entsteht

1) aus l-Amylalkohol (*Pedler,* A. 147, 243; *Erlenmeyer* und *Hell,* A. 160, 282 ff; *Guye,* Dissymétrie, p. 45);

2) aus Leucin (*Erlenmeyer* und *Hell,* A. 160, 285 ff.).

Sp. 168—171, resp. 173° (*Erlenmeyer* und *Hell*); 173° (*Ley,* B. VI, 1368), 173—176° (*Guye,* l. c.) $\alpha j = +8{,}6^0$ (*Pedler*).

$(\alpha)D = +3{,}6^0$ (*Erlenmeyer* und *Hell*), $+4{,}6^0$ (*Ley*), $+5{,}5^0$ (*Guye*). Es sind nur die höchsten Werte für $(\alpha)D$ berücksichtigt worden.

Wird beim Erhitzen mit einigen Tropfen conc. H_2So_4, höchstens $^1/_4$ Stunde im Rohr auf 250°, absolut inaktiv; verdünnte Schwefelsäure (1 T. auf 3 T. H_2O) hatte selbst nach viertägigem Kochen am Rückflusskühler keine Aenderung des Drehvermögens bewirkt, dagegen war eine deutliche, wenn auch nur schwache Abnahme wahr-

zunehmen, als die aktive Säure für sich 80 Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt wurde. (*Erlenmeyer* und *Hell*, A. 160, 303.)

Um zu entscheiden, ob es nicht möglich sei, einer inaktiven Substanz ihr Rotationsvermögen wieder dauernd zu erteilen, wurde eine 20 cm lange Flüssigkeitssäule inaktiv gemachter Valeriansäure sowohl zwischen den Polenden eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten, als auch in einer Magnetisierungsspirale einem Strom von 6 Grove'schen Elementen exponiert, sie zeigte dabei wohl eine geringe Rotation, indessen konnte diese in keinerlei Weise für immer fixiert noch erhöht werden. (*Erlenmeyer* u. *Hell*, A. 160, 302.)

Ueber das Verhältnis der aktiven Valeriansäure zu der auf verschiedenen Wegen synthetisch erhaltenen **inaktiven Aethylmethylessigsäure** (Sdp. 175°) vgl. *Conrad* und *Bischoff*, A. 204, 143; sowie *Borucki*, Chem. Centralbl. 1887, 508.

Valerylchlorid: $CH_3 \cdot \mathbf{C}H(C_2H_5)COCl$: $\alpha D = +1°0'$ *(Guye)*.

Valeriansäureester: $CH_3—\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\mathbf{C}}}—COOR$.

Methylester: Sp. 117,5°. $d_0 = 0,9005$. $(\alpha)D = +1,0°$ (*Pierre et Puchot*, C. r. 76, 1332.) $\alpha D = +3°49'$ (*Guye*, l. c. p. 45) resp. $(\alpha)D = +42°$.

Aethylester: Sp. 135,5°. $d_0 = 0,8860$. $(\alpha)D = +1,5°$ *(Pierre et Puchot)*. $\alpha D = +2°15'$ *(Guye.)* resp. $(\alpha)D = +2,5°$.

Propylester: Sp. 157°. $d_0 = 0,8862$. $(\alpha)D = +1,1°$ *(Pierre et Puchot)*.

Butylester: Sp. 173,4°. $d_0 = 0,8884$. $(\alpha)D = +0,4°$ *(Pierre et Puchot)*.

Isobutylester: $\alpha D = +2°28'$ *(Guye)*.

Allylester: Sp. 152—54°. $\alpha D = +0°13'$ *(Guye)*.

Amylester: Sp. 188—90°. $\alpha D = +2°32'$, resp. 5°55¹ *(Guye)*.

Valeriansaures Anilin $(C_4H_9COONH_3C_6H_5)$, und Diisobutylamin sind in Benzollösung ebenfalls ganz schwach rechtsdrehend. *(Guye.)*

d-Amylalkohol: $CH_3—\overset{H}{\underset{C_2H_5}{\mathbf{C}}}—CH_2OH$ (?)

Sdp. 128°. Entsteht aus verdünntem, wässerigem Fuselöl, in Berührung mit Hefe, Schimmel und etwas Schwefelsäure, wobei die

linksdrehende Modifikation vernichtet wird. (*Le Bel,* Bl. (2) 31, 104; C. r. 87, 213.)

Ist rechtsdrehend und gibt ein linksdrehendes Jodid. (*Le Bel.*) Vielleicht auch im gewöhnlichen aktiven Amylalkohol vorhanden, da es *Beignes Bakhoven* (*Pogg.* Ergänzungsbd. VI, 325) gelang, durch Fraktionierung des Bariumamylsulfats sowohl rechts- als linksdrehende Präparate zu erhalten. (Vergl. indessen: *Le Bel,* Bl. [2] 25, 199; *Balbiano,* B. IX, 1692.)

i-Methytäthylcarbincarbinol, i-Amylalkohol.

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_2H_5}{|}}{C}}-CH_2OH.$$

Sdp. 128,7° (bei 742,3 mm). Entsteht nach synthet. Reaktionen und aus aktivem l-Amylalkohol (s. d.)

Sekund.-l-Amylalkohol, l-Methylpropylcarbinol:

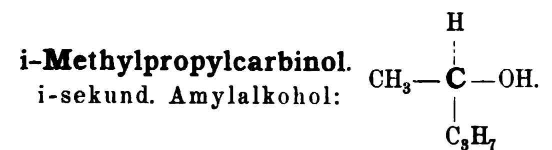
$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_3H_7}{|}}{C}}-OH.$$

Entsteht aus i-Methylpropylcarbinol durch Penicillium glaucum (*Le Bel,* Bl. [2] 33, 106 u. 147; C. r. 89, 312); nach der Einwirkung zeigte der Alkohol im 22 cm Rohr eine Ablenkung um —12°33′. (*Le Bel.*)

Das daraus gewonnene

Amyljodid gab: $\alpha_D = +1°8'$, während das

Amylchlorid schwach linksdrehend ist. (*Guye,* Etude sur la dissymétrie moléc. p. 57.)



i-Methylpropylcarbinol. i-sekund. Amylalkohol:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_3H_7}{|}}{C}}-OH.$$

Sdp. 118,5° (bei 753,2 mm).

Sowohl in dem aus den Olefinen des Petroleums, als auch aus dem Methylbutylketon gewonnenen i-Methylpropylcarbinol gedeiht Penicillium glaucum, wobei die l-Modification nachbleibt. *Le Bel,* C. r. 89. 312; B. XII, 2163; J. 1879, 492).

---

d-Hexylalkohol,
d-Methyläthylpropylalkohol:

$$CH_3-\underset{C_2H_5}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2OH.$$

Sdp. 154° (bei 758mm). Aus Römisch-Kamillenöl. (*van Romburgh*, R. V, 219; VI, 150.) $d_{15} = 0{,}829$. $t = 17°$. $(\alpha)_D = +8{,}2°$. (R. V, 220.) Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 d-Capronsäure.

---

d-Aethylpropylcarbinol,
Hexanol — 2:

$$C_3H_7-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3.$$

Der aus Aethylpropylaceton durch Hydrogenisation, sowie aus dem Mannit durch Ueberführung in Hexyljodid und Hexylalkohol entstandene inaktive Alkohol (nach *Le Bel* und *Combes*) ist i-Aethylpropylcarbinol und wird durch Pilzwucherungen gespalten in den rechtsdrehenden d-Aethylpropylcarbinol, dessen Chlorid links-, dessen Jodid rechtsdrehend ist (*Combes* und *Le Bel*, Bl. [3] 7, 551).

---

l-Methylbutylcarbinol,
Hexanol — 2:

$$C_4H_9-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3.$$

Das durch Hydrogenisation aus Methylbutylaceton entstandene i-Methylbutylcarbinol wird durch Pilzkultur in den nachbleibenden linksdrehenden Komponenten gespalten (*Combes* und *Le Bel*. Bl. [3] 7, 552).

d-Capronsäure,
d-β-β-Methyläthylpropionsäure
(R. VI, 150):

$$CH_3-\underset{C_2H_5}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-COOH.$$

Entsteht aus d-Hexylalkohol (s. d.) (*van Romburgh*. R. V, 221.)
Sp. 196—198° (bei 762 mm); $d_{15} = 0{,}930$.
$t = 19°$. $(\alpha)_D = +8{,}92°$.

Vielleicht identisch mit der aus d-Cyanamyl entstehenden rechtsdrehenden Capronsäure[1] ($\alpha_R = +1,22^0$; resp. $3^0 20'$) von *Wurtz* (A. 105, 295; Ann. chim. phys. [3] 51, 358; *Guye*, Dissymétrie etc. p. 39).

Hexylester, $C_5H_{11}COOC_6H_{13}$. Sdp. 233 bis 234° (bei 768 mm); $d_{15} = 0,867$. $(\alpha)_D = +12,86^0$. (*Romburgh.*) Entsteht aus d-Hexylalkohol durch CrO_3.

i-β-β-Methyläthylpropionsäure: i-Capronsäure.

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{C}}-CH_2-COOH.$$

Entsteht aus sekund. Butyljodid und Natriummalonsäureester, ist in den sonstigen physikalischen Eigenschaften vollkommen gleich der d-Modifikation; auch die Amide und Calciumsalze beider Säuren sind gleich. (*van Romburgh,* R. VI, 150.)

---

[1]) Die *Wurtz*'sche Capronsäure ist rechtsdrehend, die vielfachen Angaben, dass die *van Romburgh*'sche Säure etwa den optischen Antipoden darstellt, beruhen demnach auf einem Irrtum.

II. Zweiwertige Alkohole und Derivate.

l-Propylenglycol:

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{C}}-OH.$$

Entsteht aus 3 %iger mit Nährstoffen versetzter Lösung von i-Propylenglycol (Sdp. 188—189°, aus Glycerinsäure, B. XII, 1873 gewonnen) durch Bacterium termo (*Le Bel*, C. r. 92, 533; Bl. [2] 34, 129). Dreht bei 22 cm Rohrlänge um —4° 35′ bis —1° 15′.

Daraus entsteht das rechtsdrehende

Propylenoxyd:

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_2}{C}}-O.$$

Sdp. 35°. Dreht im 22 cm Rohr um +1° 10′ (*Le Bel* l. c.). Das gewöhnliche inaktive Propylenoxyd hat genau denselben Sdp. 35°. Das rechtsdrehende Propylenoxyd ist die flüchtigste aller bis jetzt bekannten optisch aktiven Verbindungen.

d-Milchsäure,
d-α-Oxypropionsäure, Fleischmilchsäure, Paramilchsäure[1]) (von *Liebig*):

$$CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-COOH.$$

[1]) Da nach der gegenwärtig für die in der optischen Isomerie üblichen Nomenklatur das Präfix »Para« bei der Fleischmilchsäure gerade das Entgegengesetzte von dem besagt, was in optischer Be-

Sie findet sich in der Flüssigkeit des Muskelfleisches (*Liebig*, A. 62, 326), in der Milz und Lymphdrüse (*Hirschfelder*, H. XI, 41), in der Schweinsgalle, zuweilen im Harn etc.; sie entsteht:

1) aus der im Harn vorkommenden aktiven α-Amidopropionsäure durch salpetrige Säure (B. VI, 883);

2) aus Zuckerarten, als Produkt pilzlicher Lebensthätigkeit (B. VII, 1567; X, 535 ff.);

3) durch fraktionierte Krystallisation des i-milchsauren Strychnins (*Purdie* und *Walker*, Chem. News, 66, 33) als leichter lösliches Salz;

4) aus i-Milchsäure durch Penicillium glaucum (*Lewkowitsch*, B. XVI, 2720; *Linossier*, Bl. [3] 6, 10).

Beim Erhitzen auf 150° geht sie in das Laktid der inaktiven Milchsäure über (*Strecker*, A. 105, 313); bei 135—150° geht sie vollkommen in die Esteranhydride der inaktiven Milchsäure, bei gewöhnlicher Temperatur in das linksdrehende Anhydrid über (*Wislicenus*, A. 167, 320 ff.); beim Erhitzen mit Essigsäure auf 180° oder auch schon bei niedrigeren Temperaturen wandelt sie sich um in die inaktive Acetylmilchsäure (Fp. 166—167°) (*Siegfried*, B. XXII, 2716); die Salze der Rechtsmilchsäure sind in Wasser löslicher, als jene der inaktiven Gährungsmilchsäure (*Engelhardt*, A. 65, 359), indessen ist das rechtsmilchsaure Calcium schwerer löslich, als das inaktive Calciumlactat.

Wislicenus fand 1869 (B. II, 550 und 620), dass die Fleischmilchsäure im Gegensatz zu der Gährungsmilchsäure optisch aktiv und zwar rechtsdrehend sei, während ihre Salze die Linksdrehung besitzen. Auf Grund seiner sehr umfassenden Untersuchungen gelangt *Wislicenus* zu dem Schluss, dass «vorläufig keine Thatsache vorliegt, welche dazu zwingt, der Paramilchsäure eine andere Strukturformel, als der Gährungsmilchsäure, zu geben . . .» «Wird einmal die Möglichkeit gleich zusammengesetzter, strukturidentischer, aber in ihren Eigenschaften etwas abweichender Molekeln zugegeben, so kann dieselbe nicht wohl anders, als durch die Annahme erklärt werden, dass die Verschiedenheit ihren Grund nur in einer verschiedenartigen räumlichen Lagerung der in gleichbleibender Reihenfolge miteinander verbundenen Atome beruhe.» (A. 167, 343 und 344). Die Bedeutung dieser Sätze wird dadurch noch gesteigert, dass gerade durch sie *van't Hoff* zur Entwicklung seiner epochemachenden Theorie geleitet wurde (*van't Hoff-Meyerhoffer*, Stereochemie p. 2).

---

ziehung von dieser Säure bekannt ist, so dürfte die Bezeichnung «Paramilchsäure», d. h. «rechtsdrehende Milchsäure», fernerhin zur Vermeidung schwerer Missverständnisse, ganz aufgegeben werden.

Nachstehend werden die optischen Daten von *Wislicenus* angeführt (A. 167, 322 ff.):

Für wässerige Lösungen der Säure ergaben sich für verschiedene Präparate und verschiedene Konzentrationen wegen der Leichtigkeit der Anhydridbildung sehr wechselnde Werte: $(\alpha)_D = 3,46$ bis $+0,41^0$.

Ausserdem liess sich für dieselbe Lösung 1) eine ständige Zunahme der spezifischen Rotation bei andauerndem Stehen wahrnehmen, 2) zeigten solche Lösungen eine Verminderung der Rotation, als sie mit Wasser verdünnt und sofort polarisiert wurden, wobei 3) auch diese neuen Lösungen wiederum eine zeitlich anwachsende spezifische Drehung konstatieren liessen. Zur Veranschaulichung dieser Erscheinungen sei die folgende Versuchsreihe hergesetzt:

d-Milchsäure ($C_3H_6O_3$), Mitte Mai 1871 hergestellt:

Beobachtungstag:	c:	α beob.:	t:	$(\alpha)_D$:
2. Juni 1871	42,65	+0,175°	23,1°	+0,41°
6. Januar 1872	42,97	+1,22°	13,3°	+2,84°
12. März 1872	42,97	+1,25°	16,3°	+2,91°
Am 13. März wurde diese (39 %) Lösung mit mehr als ihrem Volum H_2O verdünnt und sofort polarisiert:				
13. März 1872	15,74	+0,225°	—	+1,43°
16. April 1872	15,74	+0,29°	—	+1,84°

Die spezifische Rotation erreicht also 4) bei wiederholt verdünnten Lösungen nicht mehr ihren früheren Wert. — Was nun die Erscheinung der mit der Zeit zunehmenden spez. Rotation betrifft, so liegt ihre Erklärung darin, dass selbst in verdünnten Lösungen das linksdrehende Milchsäureanhydrid existenzfähig ist und erst bei längerem Stehen sich in die rechtsdrehende Säure zurückverwandelt; was die beobachtete Erscheinung des plötzlichen Rückgangs der spez. Drehung bei jedem weiteren Wasserzusatz anlangt, so erklärt sie *Wislicenus* durch die Bildung eines eigenartigen und mit geringerem Drehungsvermögen begabten Hydrats der Milchsäure von

der Formel: $H-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}}-OH$, welche Erklärung bei der hochgradigen Anhydrisierungsfähigkeit der Milchsäuremolekel und der relativ grossen Beständigkeit der Anhydride in wässeriger Lösung nicht gerade sehr

wahrscheinlich erscheint. Die Erklärung liegt entweder darin, dass das zugesetzte Wasser geringe Mengen von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat enthalten konnte, wodurch die partielle Bildung von linksdrehenden Ammoniumlactaten eingeleitet wurde oder, was wahrscheinlicher ist, dass die in den hochkonzentrierten, ca. 40prozentigen Lösungen sehr wenig dissoziierte Milchsäure, bei der Verdünnung eine Zunahme der Dissoziation erfahrend, in verdünnteren Lösungen eine sehr geringe Rechtsdrehung besitzt, ja in grossen Verdünnungen selbst linksdrehend werden wird, worauf ohnedies auch schon die Linksdrehung der Anhydride und Salze hindeutet.

Die spez. Drehung der Esteranhydride ergab sich in verschieden konzentrierten, alkoholischen Lösungen zu $(\alpha)_D = -85,93$ bis $-85,80^0$.

Für eine auf dem Wasserbad konzentrierte Säure (die vermutlich schon Esteranhydride enthielt) ermittelte *Klimenko* (J. r. G. XII, 30):

$$\text{Wasser: } \begin{matrix} c = 20 \\ t = 20^0 \end{matrix} \quad (\alpha)_D = -2,40^0.$$

Krystallisiertes milchsaures Zink ($C_6H_{10}O_6 \cdot Zn + 2H_2O$) ergab:

$$\left.\begin{matrix} c = 16,05. & (\alpha)_D = -6,36^0 \\ c = 7,47. & (\alpha)_D = -6,83^0 \\ c = 5,26. & (\alpha)_D = -7,60^0 \end{matrix}\right\} (\textit{Wislicenus}, \text{Ann. } 167, 332).$$

$$t = 20^0. \left.\begin{matrix} 1)\ c = 5,00. & (\alpha)_D = -9,94^0 \\ 2)\ c = 5,43. & (\alpha)_D = -5,89^0 \end{matrix}\right\} (\textit{Klimenko}, \text{ l. c. p. } 29).$$

Mit zunehmender Verdünnung steigt also die Linksdrehung.

Das Calciumsalz ($C_6H_{10}O_6 \cdot Ca + 4^1/_2 H_2O$) gab:

Wasser: $c = 7,23$. $(\alpha)_D = -3,87^0$, während für das wasserfreie Salz: $c = 5,35$. $(\alpha)_D = -5,25^0$ sich ergaben (*Wislicenus*, l. c.).

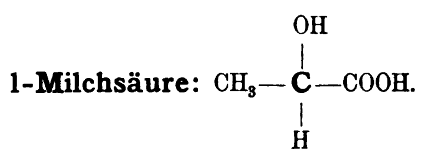
Der Aethylester der Fleischmilchsäure: $\begin{matrix} H \\ CH_3 \\ OH \end{matrix} \rangle \mathbf{C} - COOC_2H_5$,

ist ein vollständiges Ebenbild des entsprechenden Esters der Gährungsmilchsäure, nur optisch linksdrehend, sein Sdp. liegt bei 150—151°; $d_0 = 1,0543$.

Er entsteht 1) unter Erwärmen auf dem Wasserbad aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl, 2) aus der Fleischmilchsäure und Alkohol beim Erwärmen auf 170° (das Zinksalz der bei dieser Reaktion intakt gebliebenen Säure war inaktiv, und auch über die Aktivität des so erhaltenen Esters macht der Autor keine Angaben),

(*Klimenko,* l. c. p. 25—28). Der nach 1) erhaltene Ester zeigte nach nur einmaliger Destillation die Linksdrehung:

t = 20°. $(\alpha)_D$ = —14,19° (*Klimenko*).



Diese Säure entsteht:

1) bei der Zersetzung des Rohrzuckers durch den Bacillus acidi laevolactici (*Schardinger,* M. XI, 551);

2) durch Spaltung der inaktiven Milchsäure vermittelst Krystallisation ihres Strychninsalzes (*Purdie* und *Walker,* Chem. N., 66, 33), indem das l-milchsaure Strychnin in Wasser schwerer löslich ist.

Die Zusammensetzung der Salze dieser Säure, Krystallwassergehalt und Verhalten derselben zeigen eine vollständige Uebereinstimmung mit denen der Rechtsmilchsäure. Dass sie das optische Gegenbild dieser letzteren Säure ist, beweist ausserdem noch die Entstehung des Zinksalzes der inaktiven Milchsäure beim Zusammenkrystallisieren gleicher Molekeln des l-milchsauren Zinkes mit dem d-milchsauren Zink (*Schardinger,* l. c., sowie *Purdie* und *Walker,* l. c.).

Die wässerige Lösung der frisch bereiteten Säure dreht nach links, während die Anhydride in wässeriger und alkoholischer Lösung stark rechtsdrehend sind. Für die Säure fand *Schardinger:*

c = 64,8. $(\alpha)_D$ = —4,3°.

Das Zinksalz ($C_6H_{10}O_6 \cdot Zn + 2H_2O$) gab (nach *Schardinger*):

t = 20—21°. c = 16,08. $(\alpha)_D$ = +5,4°.
c = 12,66. $(\alpha)_D$ = +5,2°.
c = 5,85. $(\alpha)_D$ = +6,5°.
c = 5,57. $(\alpha)_D$ = +6,3°.

Das Kalksalz ($C_6H_{10}O_6 \cdot Ca + 4^1/_2H_2O$) zeigte für:

t = 20—21°. c = 11,78. $(\alpha)_D$ = +1,49°
c = 7,89. $(\alpha)_D$ = +2,22° (*Sch.*)

l-Zinkammoniumlactat: $C_6H_{10}O_6 \cdot Zn \cdot C_3H_5O_3NH_4$:

Wasser. p = 8,5. $(\alpha)_D$ +6,49° (*P.* u. *W.*).

Wie bei der d-Milchsäure, so zeigen auch hier die Salze eine mit der Abnahme der Konzentration zunehmende spez. Drehung.

i-Milchsäure, Gährungsmilchsäure, α-Oxypropionsäure:

Syrup. K = 0,0138 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 191).

Sie entsteht:

1) bei der Milchsäuregährung der Zuckerarten, beim Kochen derselben mit Alkalien etc.;

2) aus α-Halogenpropionsäuren und α-Alanin etc.;

3) aus der aktiven d-Milchsäure (s. d.), durch Erhitzen auf 150° als Lactid (*Strecker,* A. 105, 313), resp. 135—150° (*Wislicenus,* A. 167, 320 f.), resp. beim Erhitzen auf ca. 180° mit Essigsäure als i-Acetylmilchsäure (*Siegfried,* B. XXII, 2716);

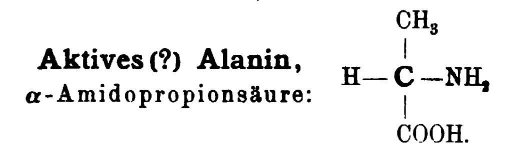
4) ihr Zinksalz ($C_6H_{10}O_6 \cdot Zn + 3H_2O$) entsteht aus gleichen Teilen d- und l-milchsaurem Zink ($C_6H_{10}O_6Zn + 2H_2O$) *Schardinger,* M. XI, 558; *Purdie* und *Walker,* Chem. N., 66, 33).

Sie wird:

1) durch Penicillium glaucum zerstört, indem eine in der Gährungsflüssigkeit (bei Gegenwart von anorganischen Säuren und Salzen), rechtsdrehende Milchsäure, ev. ein linksdrehendes Zinksalz, nachbleibt (*Lewkowitsch,* B. XVI, 2720; *Linossier,* Bl. [3] 6, 10);

2) durch Krystallisation ihres Strychninsalzes aus Wasser wird sie zerlegt in die d- und l-Milchsäure (*Purdie* und *Walker*, l. c.).

Der i-Milchsäureäthylester (Sp. 150—151°, d_0=1,542) gleicht bis auf sein optisches Verhalten ganz dem gleichen Ester der d-Milchsäure (*Klimenko,* J. r. G. XII, 96).



Kommt als Amid (Fp. 250°) im Harn vor (*Baumstark,* B. VI, 883) und giebt mit N_2O_3 Fleischmilchsäure.

i-Alanin.

Entsteht aus Aldehydammoniak und Blausäure (A. 75,29) oder aus den α-Halogenpropionsäuren durch NH_3 (A. 113,220; 130,18); mit salpetriger Säure giebt es i-Milchsäure (*Strecker,* A. 75,27, 42).

$$\text{Cystin: } HS-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-NH_2$$ (*Baumann* und *Preusse*, B. XV, 1734).

Ist stark linksdrehend (*E. Külz*, B. XV, 1401. 1882): $(\alpha) = -142^0$. In Salzsäure gelöst: $(\alpha)_D = -205,9^0$ (*Mauthner*, H. VII, 225). Auch die Derivate sind aktiv: z. B. Cysteïn; Phenyl- und Bromphenyl-Mercaptursäure, beide in Alkohol linksdrehend, in Alkali rechtsdrehend; Phenyl- und Bromphenylcysteïn, in alkalischer Lösung linksdrehend; doch ist das Drehungsvermögen meist nur in konzentrierten Lösungen nachweisbar und stark abhängig von dem Lösungsmittel (*Baumann*, B. XV, 1732).

$$\text{l-}\beta\text{-Oxybuttersäure: } CH_3-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-COOH.$$

Diese Säure findet sich im Harn der Diabetiker (B. XVII, Ref. 180 334, 534), sowie im Blute der Diabetiker (B. XX, 737). Sie ist syrupförmig und zerfällt beim Destillieren in α-Crotonsäure (Fp. 72°), analog der von *Wislicenus* (A. 149, 205) synthet. dargestellten inaktiven β-Oxybuttersäure.

E. Külz (B. XVII, Ref. 534) fand die freie Säure, sowie ihre Salze linksdrehend, das Silbersalz speziell gab $(\alpha)_j = -8,637^0$.

Minkowski (B. XVII, Ref. 536) ermittelte die spez. Drehung der freien Säure in Wasser zu $(\alpha)_D = -20,6^0$, des Natronsalzes $p = 32,1$: $(\alpha)_D = -15^0$, des Silbersalzes: $(\alpha)_D = -10,1^0$; endlich fand wiederum *Külz* (B. XX, Ref. 591) für die freie Säure: $(\alpha)_D = -23,4^0$, für das Ammonsalz: $(\alpha)_D = -16,3^0$.

Deichmüller, *Szymanski* und *Tollens* (A. 228, 94) fanden für eine 20,9 prozentige wässerige Lösung des Natronsalzes $(\alpha)_D = -13,93^0$.

i-β-Oxybuttersäure.

Syrup; vergl. A. 149, 205; 153, 237.

d-Leucin, r-Leucin: $$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH.$$

Es löst sich bei 18°: 1 T. in 43,1 T. H_2O (*Schulze* und

Bosshard, H. X, 143), bei 13°: 1 T. in 41 T. H_2O (*Schulze* und *Likiernik,* B. XXIV, 672).

Es bildet sich bei der Einwirkung von Penicillium glaucum auf inaktives Leucin, das gewonnen wurde.

1) aus Conglutin durch Barytwasser bei 150—160°,

2) aus aktivem (Conglutin-) Leucin durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160°,

3) aus α-Amidoisobutylessigsäure (*Schulze* und *Bosshard,* l. c. *Schulze* und *Likiernik,* l. c.).

Die wässerige Lösung dürfte — gemäss der Natur dieses Leucins als optischer Antipode des l-Leucins — rechtsdrehend sein. Gemessen wurden nur salzsaure Lösungen; für ein nach 1) gewonnenes Präparat ergab sich: c = 4,73 pro 100 ccm 20 % HCl: $(\alpha)_D = -17{,}5°$; für ein nach 2) dargestelltes Präparat c = 5,00 pro 100 ccm 20 % HCl: $(\alpha)_D = -17{,}3°$ (*Schulze* und *Bosshard,* l. c.); für das nach 3) erhaltene Präparat fanden *Schulze* und *Likiernik* (B. XXIV, 671) c = 4,37 pro 100 ccm 20 % HCl: $(\alpha)_D = -17{,}4°$.*)

l-Leucin, Amidocapronsäure.

Fp. 170°; 168° (unkorr.) (*Lippmann,* B. XVII, 2837); bei 22° löst sich 1 T. in 41 T. H_2O (*Schulze* und *Bosshard,* H. IX, 101); bei 18° 1 T. in 46 T. (*Schulze* und *Bosshard,* l. c. p. 254).

Kommt vor als Naturprodukt im tierischen Organismus, in der Rübenmelasse etc., ferner entsteht es aus Eiweisssubstanzen tierischer, wie pflanzlicher Provenienz beim Kochen mit Säuren neben anderen Amidosäuren.

Wässerige Lösungen dieses Leucins sind linksdrehend (*Lewkowitsch,* B. XVII, 1440); in saurer oder alkalischer Lösung ist es rechtsdrehend (*Mauthner,* H. VII, 222).

Für ein aus Caseïn dargestelltes Leucin giebt *Mauthner*:

c = 6,4 gr in 100 ccm 10 % HCl: $(\alpha)_D = +17{,}54°$
c = 5,6 gr in 100 ccm Alkali: $(\alpha)_D = +\ 6{,}65°$;

für ein aus Rübenmelasse gewonnenes Leucin ermittelte *Landolt* (B. XVII, 2838):

*) Die aus der Gährungscapronsäure dargestellte α-Amidosäure gab mit Penicillium glaucum eine aktive Säure, die in salzsaurer Lösung (p = 4 bis 5) $(\alpha)_D = -22°$ bis $-26°$ gab, es ist demnach diese α-Amidosäure verschieden von dem obigen Leucin (*Schulze,* B. XXVI, 57).

$c = 2{,}371$, $t = 20^0$ in 4 % Natronlauge: $(\alpha)_D = +8{,}05^0$.

Schulze und *Bosshard* (H. IX, 100; X, 140) fanden für ein aus Conglutin erhaltenes Leucin:

$c = 5{,}00$ pro 100 ccm 19 % Salzsäure: $(\alpha)_D = +17{,}31^0$
$= 5{,}00$ „ 100 „ 15 % „ $(\alpha)_D = +17{,}31^0$
$= 4{,}73$ „ 100 „ 20 % „ $(\alpha)_D = +17{,}30^0$.

Zunehmender Salzsäurezusatz (*Mauthner's* 10proz., *Schulze's* 15 bis 20proz. Salzsäure) bewirkt keine nennenswerte Aenderung der spez. Rotation, indem einerseits $(\alpha)_D$ der *Mauthner'*schen Lösung, wo auf 1 Mol. Leucin etwa 5 Mol. HCl kommen $= +17{,}54^0$, andererseits die salzsäurereichste Lösung *Schulze's*, wo auf 1 Mol. Leucin ca. 15 Mol. HCl fallen, $(\alpha)_D = +17{,}3^0$ aufwies.

Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° wird dieses Leucin inaktiviert (*Schulze*, H. X, 135), dagegen beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° wird es nicht verändert (*Schulze*, l. c. 137); bei der Einwirkung von salpetriger Säure (H_2SO_4 u. $NaNO_2$) bildet sich **Leucinsäure**, d. h. α-Oxyisobutylessigsäure (Fp. 73°) (*Strecker*, A. 68, 55; *Schulze* und *Likiernik*, B. XXIV, 673), die optisch aktiv ist (*Schulze* und *Likiernik*).

i-Leucin, Amidocapronsäure, α-Amidoisobutylessigsäure.

Bei 13° löst sich 1 T. in 105 T. H_2O (*Schulze* und *Likiernik*, B. XXIV, 670), bei 21° löst sich 1 T. in 102,4 T. H_2O (*Schulze* und *Bosshard*, H. X, 136).

Das inaktive Leucin bildet sich:

1) beim Erhitzen von Eiweisskörpern mit Barytwasser auf 150 bis 160° (*Schulze*, H. IX, 108);

2) aus gewöhnlichem (l-) Leucin durch Erhitzen mit Barythydrat auf 170—180° (*Schulze*, H. X, 135);

3) aus Isovaleraldehyd und Blausäure (*Schulze*, B. XXIV, 670).

Penicillium glaucum giebt in Salzsäure linksdrehendes Leucin (*Schulze*, H. X, 138, B. XXIV, 671); durch salpetrige Säure bildet sich aus dem i-Leucin Oxycapronsäure (i-Leucinsäure) oder Oxyisobutylessigsäure (Fp. 54,5°) (*Schulze*, B. XXIV, 673, XXVI, 57), die also im Schmelzpunkt ganz verschieden ist von der aus aktivem (l-) Leucin erhaltenen aktiven Leucinsäure.

l-Phtalylamidocapronsäure, l-Phtalylleucin:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-\underset{COOH}{\overset{H}{C}}-N\!\!<\!\!\begin{matrix} OC \\ OC \end{matrix}\!\!>C_6H_4$$

Fp. 115—116°. Sie entsteht aus l-Leucin und Phtalsäureanhydrid (*Reese*, A. 242, 9). Beim Erhitzen (trockene Destillation) geht sie in die inaktive Modifikation über, beim Kochen mit Alkalien wird sie erst in l-Leucinphtaloylsäure und dann in Phtalsäure und l-Leucin gespalten.

In alkoholischer Lösung giebt sie folgende Linksdrehung:

abs. Alkohol: $c = 5$
$t = 22^0 \quad (\alpha)_D = -21{,}87^0$.

Das salzsaure Salz ist in wässerigem Alkoholnahe zu inaktiv.

i-Phtalylamidocapronsäure.

Fp. 142°. Sie entsteht bei der Destillation der l-Phtalylamidocapronsäure (*Reese*, l. c.) beim Kochen mit Alkalien giebt sie dieselben, nur inaktiven Produkte, wie das l-Phtalylleucin.

l-Leucinphtaloylsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH-CH_2-\underset{COOH}{\overset{H}{C}}-\underset{OC-C_6H_4.}{\overset{H}{N}}\quad \underset{|}{COOH}$$

Fp. 132° (*Reese*, B. XXI, 278). Sie entsteht:

1) durch Alkalispaltung aus der l-Phtalylamidocapronsäure (*Reese*, A. 242, 17):

2) aus l-Leucin und Phtalylchlorid mit alkohol. Kali (*Reese*, B. XXI, 277). Beim Schmelzen geht sie unter Wasserverlust in das l-Phtalylleucin über.

In alkolischer Lösung zeigt die Säure Linksdrehung.

i-Leucinphtaloylsäure: Fp. 152—153° (*Reese*, A. 242, 21).

Sie entsteht aus der i-Phtalylamidocapronsäure durch Alkalien; ihr Verhalten gleicht dem der aktiven Säure, nur sind die Produkte inaktiv.

---

l-Mandelsäure:

$$C_6H_5-\underset{OH}{\overset{COOH}{C}}-H.$$

Fp. 132,8° (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1566); Löslichkeit: in 100 T. H_2O bei 20°—8,64 T. Säure (*Lewkowitsch*).

Sie entsteht:

1) aus Amygdalin (*Wöhler*, A. 66, 238; *Lewkowitsch*, B. XVI, 1565);

2) aus der i-Mandelsäure durch Saccharomyces elipsoïdeus und einen Schizomyceten (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1571);

3) durch Krystallisation des i-mandelsauren Cinchonins (leichter löslicher Teil) (*Lewkowisch*, B. XVI, 1574);

4) aus der d-Mandelsäure durch Umwandlung in i-Mandelsäure und nachherige Spaltung nach 2) und 3) (*Lewkowitsch*, B. XVI, 2722).

Beim Erhitzen mit BrH auf höchstens 50° entsteht inaktive Phenyl-Bromessigsäure (die mit Soda inaktive Mandelsäure gab), die vermittelst der Alkaloïdsalze nicht in aktive Derivate gespalten werden konnte (*Easterfield*, Chem. N., 62, 258).

Ein gleiches ergab die Behandlung der aktiven Mandelsäure mit rauch. Chlorwasserstoffsäure auf 95—100°. (*Easterfield*, Soc. 59, 72).

Die Säure ist in wässeriger Lösung stark linksdrehend und zwar nach *Lewkowitsch* (B. XVI, 1567):

Wasser: t = 20°.

p	q	d	$(\alpha)_D$
8,620	91,380	1,0198	— 159,73°
5,996	94,004	1,0129	— 158,27°[1]
2,925	97,075	1,0055	— 156,44°

[1]) Berechnet 158,21°.

Woraus folgende Gleichung deriviert:

$$(\alpha)_D = -(212{,}52 - 0{,}5777q).$$

Mit zunehmender Konzentration nimmt also auch die spez. Drehung zu.

Eisessig: t = 20°.

p	q	d	$(\alpha)_D$
17,500	82,500	1,0876	— 187,44°
12,984	87,015	1,0789	— 186,66°
10,026	89,974	1,0724	— 185,45°
6,018	93,982	1,0648	— 184,43°
2,996	97,004	1,0565	— 183,66°

Die dieses Verhalten wiedergebende Gleichung lautet:

$$(\alpha)_D = -(209{,}95 - 0{,}2713q).$$

Es ist somit die spez. Drehung in Eissessig erheblich grösser gegenüber den wässerigen Lösungen, ferner ist auch hier wiederum mit abnehmender Konzentration eine Abnahme der Drehung unverkennbar. Für die wasserfreie Substanz (q = o) würde sich als Mittel aus beiden Gleichungen ergeben: $(\alpha)_D = \frac{-212{,}52 + 209{,}95}{2} = -211^0$.

Temperaturerhöhung bewirkt eine Abnahme der spez. Rotation:

eine Lösung, die bei $20^0 = (\alpha)_D = -155{,}82^0$
gab, zeigte bei $30^0 = (\alpha)_D = -150{,}38^0$.

Hingegen bewirkt Zusatz von Borsäure eine Steigerung.

Linksmandelsaures Cinchonin ist löslicher als das Rechtssalz: in Chloroform (2 T.) + Alkohol (1 T. 99 %):

$$p = 1{,}946,\ t = 20^0.\quad (\alpha)_D = +91{,}64^0.$$

d-Mandelsäure, Rechtsmandelsäure.

Fp. 132,8° (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1570, 1574); Löslichkeit in 100 T. H_2O 8,54 T. Säure (*Lewkowitsch*).

Sie entsteht:

1) aus der i-Mandelsäure durch Penicillium glaucum (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1569):

2) durch Krystallisation des paramandelsauren Cinchonins (*Lewkowitsch*. B. XVI, 1573);

3) aus der l-Mandelsäure, durch Transmutation in die Paramandelsäure und Spaltung der letzteren nach 1) oder 2). (*Lewkowitsch*, B. XVI, 2721).

Sie vereinigt sich mit der gleichen Menge l-Mandelsäure zu der i-Mandelsäure (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1570, 1574); geht, wie die d-Säure, beim Erhitzen für sich in zugeschmolzenen Röhren auf 160° in die i-Mandelsäure über (*Lewkowitsch*, B. XVI, 2722).

In wässeriger Lösung lenkt sie die Ebene des polarisierten Lichtes genau um soviel nach rechts ab, als die l-Säure nach links, und zwar (*Lewkowitsch*, B. XVI, 1569):

Wasser: t = 20°.

p	q	d	$(\alpha)_D$ gef.	$(\alpha)_D$ berech.
2,886	97,114	1,0055	+156,57	+156,42
2,955	97,045	1,0055	+156,16	+156,46
2,864	97,136	1,0053	+156,21	+156,40

Sie gehorcht daher der für die Linksmandelsäure aufgestellten Gleichung, nur mit umgekehrtem Zeichen:

$$(\alpha)_D = +212{,}52 - 0{,}5777q.$$

d-Mandelsaures Cinchonin:

Krystallisiert, wie das l-Salz, ist ebenfalls wasserfrei, jedoch schwerer löslich. In Chloroform-Alkohol (2 : 1) gab es folgende Drehung (*Lewkowitsch,* B. XVI, 1573):

$$t = 20^0. \quad p = 1{,}944. \quad (\alpha)_D = +153{,}91^0.$$

i-Mandelsäure, Para-Mandelsäure *(Lewkowitsch).*

Fp. 118⁰. *(Claisen, Lewkowitsch);* K = 0,0417 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 272); Löslichkeit: in 100 T. H_2O bei 20⁰ 15,97 T. Säure (*Lewkowitsch,* B. XVI, 1566).

Sie entsteht nach synthetischen Methoden aus Benzaldehyd etc. ferner:

1) aus gleichen Teilen d- und l-Mandelsäure (*Lewkowitsch,* B. XVI, 1570, 1574);

2) durch Erhitzen von d- oder l-Mandelsäure auf 160⁰. (*Lewkowitsch,* B. XVI, 2721).

Durch Pilzwucherungen (*Lewkowitsch,* B. XVI, 1569) oder durch das Cinchoninsalz (B. XVI, 2573) lässt sie sich in die aktiven Komponenten zerlegen.

---

d-Isopropylphenylglycolsäure: $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_3H_7 \end{matrix} \rangle C(OH)-COOH.$

Ensteht aus der inaktiven Isopropylphenylglycolsäure durch Krystallisation des Cinchoninsalzes aus wässerigem Alkohol. (*Fileti,* J. pr. [2] 46, 561; Gazz. chim. XXII, II. vol. p. 395 ff.) Durch 40stündiges Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 180—200⁰ wird sie inaktiviert; Einwirkung von Salzsäure bei 20—22⁰ und 40—45⁰ liefert inaktive Isopropylphenylchloressigsäure vom Schmelzpunkt 82⁰. (*Fileti,* l. c.)

Fp. 153—154⁰. Bei 13⁰ lösen 100 T. absoluten Alkohols 47,49 T. Säure.

Drehung: Alkohol. $c = 4{,}0568.\ t = 17^0.\quad (\alpha)_D = +134{,}9^0.$ (*Fileti,* l. c.)

Das Chininsalz der rechtsdrehenden Säure hat den Schmelzpunkt 192—193°; 100 T. Wasser lösen bei 19° 0,18 T., 100 T. Alkohol (bei 20°) 1,44 T.

Drehung: Alkohol. c = 0,9248. t = 24°. $(\alpha)_D$ = —79,4°. (*Fileti,* l. c.)

Das Cinchoninsalz schmilzt bei 201°; 100 T. Wasser von 15° lösen 0,17 T. Salz, 100 T. absoluten Alkohol 3,54 T.

Drehung: Alkohol. c = 2,3014. t = 13°. $(\alpha)_D$ = +136,8°. (*Fileti,* l. c.)

l-Isopropylphenylglycolsäure.

Entsteht aus der i-Isopropylphenylglycolsäure durch Krystallisation des Chininsalzes aus wässerigem Alkohol (*Fileti,* J. pr. [2] 46, 561; G. XXII, vol. II, p. 395 ff.)

Wird inaktiviert:

1) durch Erhitzen mit Wasser auf 180—200°,

2) bei der Einwirkung von gesättigter Salzsäure bei 40—45°, indem nach 72 Stunden inaktive Isopropylphenylchloressigsäure (Fp. 82°) entsteht (*Fileti,* l. c.)

Fp. 153—154°; 100 T. absoluten Alkohol lösen bei 13°: 47,32 T. linksdrehender Säure.

Drehungsvermögen: Alkohol. c = 4,0916. t = 17°. $(\alpha)_D$ = —135°. (*Fileti,* l. c.)

Chininsalz, Fp. 204—205°; 100 T. Wasser von 15° lösen 0,09 T., 100 T. Alkohol 0,54 T. des Salzes.

Drehungsvermögen: Alkohol. c = 0,3800. t = 13°. $(\alpha)_D$ = —118,4°. (*Fileti,* l. c.)

Cinchoninsalz der l-Säure, Fp. 167°; 100 T. Wasser lösen bei 19° 0,40 T., 100 T. absoluten Alkohol lösen bei 20° . . . . . .

Rotationsvermögen: Alkohol. c = 1,3308. t = 24°. $(\alpha)_D$ = +83,4°. (*Fileti,* c. l.)

i-Isopropylphenylglycolsäure.

Entsteht:

1) durch Krystallisierenlassen gleicher Teile der beiden aktiven Säuren aus Alkohol; (*Fileti,* J. pr. [2] 46, 561);

2) aus der durch Umwandlung der beiden zugehörigen aktiven Säuren entstandenen inaktiven Isopropylphenylchloressigsäure beim Behandeln mit Sodalösung (*Fileti*, l. c.);

3) Fp. 156—157°; 100 T. absol. Alkohol lösen bei 13°: 21,61 T. inaktiver Säure (*Fileti*, l. c.)

---

d-Tropasäure,
Rechts-Tropasäure:

$$C_6H_5—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_2OH}{\mathbf{C}}}—COOH.$$

Fp. 127—128°. Sie entsteht durch Krystallisation des i-tropasauren Chinins, wobei zuerst das schwerer lösliche d-tropasaure Chinin krystallisiert. (*Ladenburg* und *Hundt*, B. XXII, 2591).

(c, t, und Lösungsmittel nicht angegeben): $(\alpha)_D = +71{,}4^0$ (*Ladenburg* und *Hundt*, l. c.) Beim Behandeln mit Tropin giebt sie eine Base von Fp. 110—111° und $(\alpha)_D = +10^0$ in Alkohol.

l-Tropasäure.

Fp. 123°. Entsteht aus dem i-tropasauren Chinin; als Oel fällt aus den Mutterlaugen, allmälig krystallinisch werdend, das l-tropasaure Chinin (*Ladenburg* und *Hundt*, B. XXII, 2591).

Die Linksdrehung beträgt $(\alpha)_D = -65{,}15^0$.

Beim Behandeln mit Tropin giebt die l-Tropasäure ein l-Atropin von Fp. 110°.

i-Tropasäure.

Fp. 117—118° (*Lossen*; *Fittig*, A. 195, 147), 116—118° (*Ladenburg*, B. XXII, 2591); K = 0,0075 (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 272).

Sie entsteht

1) aus Atropin (*Lossen*, A. 138, 233) und Hyoscyamin (*Ladenburg*, B. XIII, 254). Die wässerige Lösung des Ammonsalzes wird von Penicillium glaucum nicht in aktive Derivate gespalten, desgleichen lässt sich auch das i-tropasaure Calcium nicht in aktive Isomere zerlegen, — dagegen liefert die frakt. Krystallisation des i-tropasauren Chinins die aktiven Antipoden (*Ladenburg* und *Hundt*, B. XXII, 2590 ff.)

---

l-Phenyl-α-Amidopropionsäure, Phenylalanin: $C_6H_5 \cdot CH_2 - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{C}} - COOH.$

Fp. 275—280° (*Schulze* und *Bosshard,* H. IX, 84). Entsteht beim Zerfall des Eiweisses und kommt in den Lupinenkeimlingen vor (*Schulze* und *Barbieri,* B. XIV, 1785; XVI, 1711; J. pr. [2] 27, 342; *Schulze* und *Bosshard,* H. IX, 76).

Wässerige Lösungen sind linksdrehend (*Schulze* und *Bosshard,* l. c. p. 85);

$$t = 16^0$$
$$c = 2{,}0 \text{ bis } 2{,}4. \quad (\alpha)_D = -35{,}3^0.$$

Ebenfalls linksdrehend, jedoch in geringerem Masse, sind ammoniakalische Lösungen, in Salzsäure giebt sie dagegen keine Ablenkung (*Schulze* und *Bosshard*). Das Kupfersalz krystallisiert wasserfrei.*)

i-Phenyl-α-Amidopropionsäure.

Fp. 263—265°. Sie entsteht

1) aus Phenylacetaldehyd und Blausäure (*Erlenmeyer* und *Lipp,* A. 219, 194);

2) durch Einwirkung von NH_3 auf das α-Phenylmilchsäurenitril (*Erlenmeyer* und *Lipp*);

3) durch Reduktion der α-Amidozimmtsäure (*Plöchl,* B. XVII, 1623), sowie

4) wahrscheinlich bei der Zersetzung des Conglutin durch Barytwasser bei 150—160° (*Schulze* und *Bosshard,* H. IX, 119).

Das Kupfersalz $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$ krystallisiert mit 2 Molekeln H_2O.

---

*) Die Säure muss mit N_2O_3 eine aktive Phenyl-α-Milchsäure geben.

Aktive Tyrosine: $C_6H_4(OH) \cdot CH_2—\overset{H}{\underset{NH_2}{C}}—COOH$ (?)

a) Gewöhnliches (?l)-Tyrosin:

Fp. 235° (unkorr.) (*Lippmann*, B. XVII, 2837).
290—295° (*Erlenmeyer* und *Lipp*, A. 219, 173).

Es löst sich:

1 T. bei 16° in 1900 T. H_2O (*Städeler*, A. 116, 57);
1 T. bei 19—20° im Mittel in 2000 T. H_2O (*Schulze* und *Bosshard*, H. IX, 99).
1 T. bei 17° in 2491 T. H_2O (*Erlenmeyer* und *Lipp*, l. c.)

Es kommt vor in tierischen Organen und Sekreten, in den Lupinenkeimlingen, Kartoffeln, Hefe, Rübenmelasse etc., sowie beim Abbau der Eiweisssubstanzen; entsteht vermutlich auch aus l-Phenyl-α-Amido-propionsäure (*Schulze* und *Nägeli*, H. XI, 201).

Mauthner (M. III, 343) fand als erster die optische Aktivität des Tyrosins, und zwar erwiesen sich Tyrosine aus Caseïn, Horn, Seide, wie aus pathologischem Harn in salzsaurer Lösung sämtlich als linksdrehend. Bestimmungen an einem aus Seide gewonnenen Präparat ergaben:

Salzsäure (21%): c = 4,51, t = 16,2° $(\alpha)_D = -7{,}98°$.
Kalilauge (11,6%) c = 5,8, t = 20,5° $(\alpha)_D = -9{,}01°$.
c = 11,51, t = 16,1° $(\alpha)_D = -8{,}86°$.

Landolt, (B. XVII, 2838) ermittelte für ein aus Rübenmelasse erhaltenes Tyrosin:

Salzsäure (21%): c = 3,9203, t = 20° $(\alpha)_D = -8{,}07°$.

Schulze und *Bosshard* (H. IX, 98) untersuchten ein aus Conglutin durch HCl erhaltenes Tyrosin und fanden:

Salzsäure (21%): c = 5. $(\alpha)_D = -8{,}48°$, jedoch
„ (4%): c = 5. $(\alpha)_D = -15{,}6°$.

Aus den optischen Ergebnissen resultiert, dass sämtliche Tyrosine, ungeachtet ihrer verschiedenen Provenienz, unter gleichen Bedingungen

nahezu die gleichen spezifischen Drehungen besitzen, demnach wohl als (optisch) identisch betrachtet werden müssen; ferner erkennt man, dass die Linksdrehung des Tyrosins um so mehr abnimmt, je reicher an Salzsäure die Lösung wird, so dass das freie Tyrosin vermutlich linksdrehend sich erweisen dürfte.

b) Ein Tyrosin von entgegengesetzter optischer Aktivität fand *Lippmann* (B. XVII, 2839) in den bleichen Schösslingen der Rüben, dasselbe gab in Salzsäure $(\alpha)_D = +6{,}85^0$.

Ob dieses Tyrosin den optischen Antipoden des gewöhnlichen Tyrosins oder ein ihm nur Isomeres (die OH-Gruppe etwa in o- oder m-Stellung) darstellt, muss von der weiteren Forschung aufgeklärt werden.

i-Tyrosin,
p-Hydroxyphenylalanin:

$$C_6H_4\overset{1\quad 4}{(OH)}-CH_2-\underset{NH_2}{\overset{H}{C}}-COOH.$$

Im Aussehen und im Schmelzpunkt (290—295⁰) ist es identisch mit dem aktiven Tyrosin, auch die Löslichkeit ist nahezu übereinstimmend (*Erlenmeyer* und *Lipp,* A. 219, 173) und zwar:

bei 20⁰ — 1 T. in 2454 T. H_2O (*Erlenmeyer* und *Lipp* l. c.);
bei 100⁰ — 1 T. in 154 T. H_2O (*Erlenmeyer* und *Lipp*),

dagegen nach *Schulze* und *Bosshard* (H. IX, 109):

bei 21 — 22⁰: 1 T. in 3458 T. H_2O.

Es entsteht

1) aus dem p-Amidophenylalanin durch N_2O_3 (*Erlenmeyer* und *Lipp,* l. c. p. 170).

2) bei der Zersetzung der Eiweisskörper durch Barytwasser bei 150—160⁰ (*Schulze* und *Bosshard,* l. c. p. 104).

III. Derivate dreiwertiger Alkohole.

Aktive Glycerinsäuren: $CH_2OH \cdot C(OH)(H) - COOH$.

$$\begin{array}{c} OH \\ | \\ CH_2OH \cdot \mathbf{C} - COOH. \\ | \\ H \end{array}$$

1) Durch Einwirkung von Penicillium glaucum auf i-glycerinsaures Ammon bei Gegenwart von anorganischen Nährsalzen in deutlich saurer (H_2SO_4 oder H_3PO_4) Lösung wurde eine Flüssigkeit erhalten, die eine Linksdrehung gab, während Versuche mit dem i-glycerinsauren Cinchonin resultatlos blieben (*Lewkowitsch*, B. XVI, 2720).

2) Bei der Gährung des Calciumsalzes der i-Glycerinsäure entsteht durch den Bacillus ethaceticus als nicht vergorener Bestandteil eine aktive Glycerinsäure, die nach rechts dreht (Wasser: $t = 12^0$. $c = 20$ [aus dem Ca-Salz durch Oxalsäure befreit und sofort untersucht]: $(\alpha)_D = +2{,}14^0$, während das Calcium- und Natriumsalz linksdrehend sind, für das Calciumsalz $(C_3H_5O_4)_2Ca + H_2O$ wurde (für Wasser und $c = 10$, $t = 14{,}4^0$) $(\alpha)_D = -12{,}09^0$ ermittelt und scheint dasselbe in Wasser löslicher zu sein, als das inaktive Salz; die wässerige Lösung der freien Säure setzt beim Eindampfen eine weisse, unlösliche Substanz ab (vermutlich ein linksdrehendes Anhydrid der Säure) und wird dabei linksdrehend (*Frankland* und *Frew*, Soc. 59, 96).

Die Frage, ob jene beiden Säuren trotz ihrer scheinbar entgegengesetzten optischen Drehung die optischen Antipoden sind, oder ob sie ungeachtet dessen eine und dieselbe Säuremodifikation darstellen, muss offen bleiben, wenn man beachtet, dass *Lewkowitsch* in seiner Lösung

1) starke Mineralsäure besass, und deren Einfluss sowohl auf die Drehung als den Anhydrisierungsvorgang noch gar nicht ermittelt wurde;

2) der schon beim Stehen und geringen Temperaturschwankungen sich vollziehende Anhydrisierungsvorgang bei dieser Säure die Drehung gerade umkehren kann (*Frankland* und *Frew*), während

3) die Gegenwart von anorganischen Neutralsalzen (bei *Lewkowitsch*) wohl auch nicht ohne Einfluss auf die Rotation sein dürften.

i-Glycerinsäure.

Syrup. (Vergl. *Beilstein*, Handb. der organ. Chemie I. Bd.)

d- und **l-Phenylbrommilchsäuren:** $C_6H_5 \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{Br}{\underset{H}{C}} - COOH.$

Durch Spaltung der i-Phenylbrommilchsäure (Fp. 125°) mittels Krystallisation ihres Cinchoninsalzes gelang es *E. Erlenmeyer* (B. XXIV, 2831) eine aus dem schwerer löslichen Salz isolierte rechtsdrehende und die aus den Mutterlaugen gewonnene linksdrehende Phenylbrommilchsäure zu erhalten. Die beiden aktiven Säuren zeigen die grösste Aehnlichkeit sowohl unter einander, als auch mit der inaktiven Säure, nur die Schmelzpunkte sind nicht gleich. (A. 271, 159).

d- und **l-Phenoxyacrylsäuren:** $C_6H_5 - \overset{H}{C} - \overset{H}{C} - COOH$, (beide C über O verbunden).

Versetzt man die aktiven Phenylbrommilchsäuren mit Natronlauge, so scheiden sich die Natronsalze der beiden aktiven Phenoxyacrylsäuren ab; dieselben sind in wässeriger Lösung viel stärker drehend, als die Phenylbrommilchsäuren, und zwar dreht das aus der d-Phenylbrommilchsäure entstehende Natronsalz der Phenoxyacrylsäure nach links und umgekehrt. (*Erlenmeyer*, B. XXIV, 2831. A.271160).

Aktive Phenyl-α-β-Dibrompropionsäuren,

aktive Zimmtsäuredibromide:

$$C_6H_5 \cdot \overset{Br}{\underset{H}{C}} - \overset{Br}{\underset{H}{C}} - COOH.$$

Durch fraktionierte Krystallisation des Strychninsalzes der i-Phenyl-α-β-Dibrompropionsäue (Fp. 197°) gelang es *E. Erlenmeyer jr.*,

(A. 271, 160), *L. Meyer jr.*, (B. XXV, 3121) und *C. Liebermann* (B. XXVI, 245) optisch entgegengesetzte Komponenten zu erhalten, wobei die d-Säure als höchsten bisher erhaltenen Wert $(\alpha)_D = +68{,}3^0$, die l-Säure dagegen nur $(\alpha)_D = -45{,}8^0$ in 12—15 proz. alkoholischer Lösung gab *(Liebermann)*.

Die aktiven Säuren gleichen in der charakteristischen Art des Krystallisierens, der Löslichkeit, dem Schmelzpunkt (197°) der inaktiven Säure vollkommen. Das Zimmtsäuredibromid lässt wegen seiner zwei ungleichartigen asymmetrischen Kohlenstoffatome nach *van't Hoff* vier optisch aktive neben zwei racemischen Säuren zu; die bei obiger fraktionierten Krystallisation gewonnenen Resultate lassen *Liebermann* die Annahme machen, dass dabei mehr als zwei optisch aktive Zimmtsäurebromide vorliegen.

```
                                        H     H
                                        |     |
Aepfelsäure, l-Aepfelsäure:  HO — C —— CH.
                                        |     |
                                      COOH  COOH
```

Nach *Landolt* (B. XIII, 2333) als d-Aepfelsäure zu bezeichnen.

Fp. 100° (*Gmelin,* Handb. org. Ch., Spl. 885); K = 0,0395 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 370).

Sie wird erhalten, ausser als Naturprodukt, aus der gewöhnlichen Asparaginsäure oder dem Asparagin durch salpetrige Säure (*Piria,* A. 68, 348), sowie aus der inaktiven Aepfelsäure mit Cinchonin, als leichter lösliches Salz (*Bremer,* B. XIII, 353) oder schwerer lösliches Salz (*Bremer,* R. IV, 182).

Jodwasserstoff reduziert sie zu inaktiver Bernsteinsäure (*Schmitt,* (A. 114, 106), Bromwasserstoff liefert inaktive Brombernsteinsäure[1]) (*Kekulé,* A. 130, 25); Phosphorpentachlorid, akt. Chlorbernsteinsäure (s. u.)

Die natürliche, aus Vogelbeeren gewonnene Aepfelsäure wurde von *Pasteur* (A. [3] 31, 81; 34, 30; 38, 437) als eine linksdrehende Substanz bezeichnet, indem er fand:

$$\text{Wasser: } \begin{matrix} p = 32{,}907 \\ t = 10^0 \end{matrix} \quad (\alpha)_j = -5{,}00^0,$$

wobei er jedoch angab, dass das Rotationsvermögen durch Verdünnung

---

[1]) Dieselbe wird durch Alkaloïde nicht gespalten (*Easterfield,* Soc. 59, 72).

und Temperatursteigerung verstärkt zu werden scheine, andere Mineral- oder Pflanzensäuren vermindern aber oder führen dasselbe in Rechtsdrehung über. — Borsäurezusatz verstärkt ebenfalls erheblich die Drehung.[1])

Aus einer Beobachtung von *Ritthausen* (J. pr. [2] 5, 354) ergab sich ebenfalls die Linksdrehung der Säure, indem für

$$\text{Wasser: } p = 16{,}6. \quad (\alpha)_D = -1{,}04^0$$

gefunden wurde.

Erst durch die weit ausgedehnten Versuche von *Schneider* (A. 207, 257 ff.) wurde die Frage nach der wirklichen Drehung dieser Säure wie ihrer Salze der Lösung nahe gebracht. *Schneider* giebt für die spezifische Drehung der in Wasser gelösten Säure folgenden Ausdruck:

$$t = 20^0: (\alpha)_D = 5{,}891 - 0{,}08959q.$$

Aus dieser Formel resultiert, dass die freie, bisher als linksdrehend bezeichnete Aepfelsäure in wasserfreiem Zustande eine Rechtsdrehung besitzt, indem (wenn $q = 0$) $(\alpha)_D = +5{,}891^0$ ist; wird $(\alpha)_D = 0$ gesetzt, so ergiebt sich, dass diejenige Lösung, bei welcher vollständige Inaktivität eintritt, 34,24 % Aepfelsäure enthalten muss, andererseits resultiert bei unendlicher Verdünnung ($q = 100$) die spez. Rotation $(\alpha)_D = -3{,}068^0$.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse in indifferenten organischen Lösungsmitteln. *Guye* (Etude sur la dissymétrie moléculaire, p. 73) benützte als Lösungsmittel entwässertes Aceton und fand für

$$c = 3{,}73, \quad (\alpha)_D = -5{,}7^0$$
$$c = 11{,}45, \quad (\alpha)_D = -5{,}8^0.$$

Hiernach wäre wiederum die natürliche Aepfelsäure — entgegen *Schneider* — in wasserfreiem Zustand linksdrehend, und zwar fast genau so viel linksdrehend, als *Schneider* sie rechtsdrehend berechnet hat.

Ueber den Einfluss inaktiver Säuren auf die Rotation der Aepfelsäure (den *Pasteur* zuerst fand) macht *Schneider* (l. c.) für die Mischungen

[1]) Ueber eine syrupförmige, linksdrehende Säure, die von der bisher bekannten krystallinischen Aepfelsäure stark abweicht, cf. *Schmidt*, B. XIX, R. 678.

Aepfel- und Schwefelsäure, sowie von Aepfel- und Essigsäure Angaben, die durch die nachstehende Tabelle illustriert werden:

Es sind enthalten in 100 gr der Lösung:				$(\alpha)_D^{20}$ gefunden	$(\alpha)_D^{20}$ der reinen wässer. Lösung
Aepfelsäure	H_2O	H_2SO_4	H_2SO_4 in Molekeln		
6,757	90,772	2,471	1/2	—1,33°	—2,46°
6,439	86,496	7,065	1 1/2	—0,20	—2,49
6,149	82,606	11,245	2 1/2	+0,84	—2,52
	Statt H_2SO_4: CH_3COOH				
10,040	67,469	22,487	5	—1,35°	—2,17°
8,200	55,083	36,717	10	—0,57	—2,33
5,998	40,290	53,712	20	+0,13	—2,53

Ueber den ebenfalls schon von *Pasteur* (l. c.) erkannten Einfluss der Temperatur auf die Rotation der freien Säure liegen Messungen von *Th. Thomsen* (B. XV, 441) vor.

Für wässerige Lösungen der freien Säuren fand derselbe:

t =		10°	20°	30°	$(\alpha)_D^{10} - (\alpha)_D^{30}$
p = 64,00	$(\alpha)_D$ =	+4,10°	+2,72°	+1,99°	2,11°
53,75		+2,52	+1,73	+0,94	1,58
40,44		+1,31	+0,54	÷0,12	1,43
28,67		+0,33	÷0,35	÷0,83	1,16
21,65		÷0,44	÷0,90	÷1,43	0,99

Es ergiebt sich, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die spez. Drehung der Aepfelsäure ausübt; die Erwärmung bewirkt, analog der Verdünnung, eine vermehrte Linksdrehung oder eine verminderte Rechtsdrehung: Lösungen von 28—40 % Aepfelsäure sind bei 10° rechts-, bei 30° linksdrehend. Die letzte Vertikalreihe zeigt, dass der Temperatureinfluss mit der Konzentration zunimmt.

Salze: Die ersten Beobachtungen über das Drehungsvermögen der Malate rührt ebenfalls von *Pasteur* (A. ch. [3] 31, 85) her. Ohne seine Zahlen hierherzusetzen, seien nur seine allgemeinen Resultate zitiert: Die Malate zeigen sämtlich ein Drehungsvermögen, aber in verschiedenen Graden, bald nach rechts, bald nach links; Zusatz von inaktiven Mitteln beeinflusst oder kehrt dasselbe um, so z. B. beim sauren äpfelsauren Ammon, das selbst nach Zusatz von NH_3 linksdrehend bleibt, jedoch durch HNO_3 rechtsdrehend wird, dagegen

dreht das neutrale Kalksalz sowohl in ammoniakalischer, wie salzsaurer Lösung nach rechts.

Einige Angaben über die spez. Rotation des neutralen Natron- wie des sauren Ammonsalzes rühren von *Landolt* (Opt. Drehungsvermögen 221) her, welche beide linksdrehend gefunden wurden.

Mit sehr weit ausgedehnten Konzentrationsänderungen hat *Schneider* (A. 207, 267 ff.) die verschiedenen Salze untersucht. Die nachfolgende Darstellung illustriert übersichtlich seine Resultate an neun Salzen:

I. Kaliumhydromalat, $\left(\begin{array}{l} CHOHCOOK \\ | \\ CH_2COOH \end{array}\right)$:
$(\alpha)_D^{20} = -0{,}6325 - 0{,}05562\,q.$

II. Kaliummalat, $C_4H_4O_5 \cdot K_2$:
$(\alpha)_D^{20} = 3{,}016 - 0{,}1588\,q + 0{,}0005555\,q^2.$

III. Natriumhydromalat, $C_4H_5O_5 \cdot Na$:
$(\alpha)_D^{20} = 9{,}367 - 0{,}27919\,q + 0{,}001152\,q^2.$

IV. Natriummalat, $C_4H_4O_5 \cdot Na_2$:
$(\alpha)_D^{20} = 15{,}202 - 0{,}3322\,q + 0{,}0008184\,q^2.$

V. Lithiumhydromalat, $C_4H_4O_5 \cdot Li$:
$(\alpha)_D^{20} = 8{,}572 - 0{,}3573\,q + 0{,}001868\,q^2.$

VI. Lithiummalat, $C_4H_4O_5 \cdot Li_2$:
$(\alpha)_D^{20} = 26{,}717 - 0{,}6821\,q + 0{,}002878\,q^2.$

VII. Ammoniumhydromalat, $C_4H_5O_5 \cdot NH_4$:
$(\alpha)_D^{20} = -3{,}955 - 0{,}02879\,q.$

VIII. Ammoniummalat: $C_4H_4O_5 \cdot (NH_4)_2$:
$(\alpha)_D^{20} = -3{,}315 - 0{,}005042\,q - 0{,}0005115\,q^2.$

IX. Bariummalat, $C_4H_4O_5 \cdot Ba$:
$p = 9{,}3825,\ (\alpha)_D^{20} = +8{,}18^0$
$p = 4{,}994,\ (\alpha)_D^{20} = +4{,}69^0$
$p = 1{,}965,\ (\alpha)_D^{20} = -2{,}58^0.$

Mit Ausnahme des sauren Kali- und Ammonsalzes, sowie des neutralen Ammonmalats — deren Drehung stets links bleibt — zeigen sämtliche Salze, sowie die freie Säure, die Tendenz, durch Abnahme der Linksdrehung mit der Konzentration in zunehmende Rechtsdrehung überzugehen. Für maximale Verdünnung ergiebt sich für die spez. Drehung der Salze das folgende Bild:

	K	Na	Li	NH_4
Saures Salz:	—11,7	—11,0	—11,9	—10,3
Neutrales Salz:	—15,4	—17.5	—18,6	—15,0

Aepfelsäure ist in Aceton bei Zusatz von Anilin oder Diisobutylamin ebenfalls linksdrehend. (*Guye,* Etude sur la dissym. mol., p. 80).

Der Einfluss der Temperatur auf $(\alpha)_D$ der Salze wird durch das folgende von *Th. Thomsen* (B. XV, 443) gegebene Beispiel des neutralen Natronsalzes veranschaulicht:

p =	t = 10°	t = 20°	t = 30°	$(\alpha)_D^{10}-(\alpha)_D^{30}$
42,75	+0,38°	÷0,89°	÷2,04°	2,42
28,60	÷3,41	÷4,52	÷5,58	2,17
19,51	÷5,30	÷6,36	÷7,41	2,11
14,46	÷5,98	÷7,07	÷7,96	1,98

Es ist somit das Drehungsvermögen der äpfelsauren Alkalisalze ebenfalls in hohem Grade von der Temperatur abhängig, indem die durch die Erwärmung bewirkten Aenderungen der Drehung von rechts nach links gehen.

Ueber die spezifische Rotation des äpfelsauren Natrons liegen noch Messungen von *Thomsen* (J. pr. (2) 35, 153) vor, welche eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Daten *Schneider*'s (s. o.) aufweisen. Ueber die Aenderung des Drehungsvermögens mit anwachsendem Natrongehalt giebt *Thomsen* folgende Zahlenwerte (l. c. p. 154 f.).

Aepfelsaures Natron, $C_4H_4O_5Na_2$. $(\alpha)_D$ bei 20°.:

p*) = 29,93 $(\alpha)_D$ = —4,24°
20,00 $(\alpha)_D$ = —6,20
15,00 $(\alpha)_D$ = —6,94

Aepfelsäure + 3 NaOH bei 20°:

p*) = 28,93 $(\alpha)_D$ = + 0,37
19,23 $(\alpha)_D$ = —4,05
10,94 $(\alpha)_D$ = —6,56

Aepfelsäure + 5 NaOH bei 20°:

p*) = 27,23 $(\alpha)_D$ = + 10,74°
18,71 $(\alpha)_D$ = + 1,99°
9,38 $(\alpha)_D$ = — 5,08.

Jeder Ueberschuss von Alkali kehrt in konzentrierten Lösungen die Linksdrehung des neutralen Natriummalats um, und diese Aenderung ist um so grösser, je grösser der Natrongehalt ist. In

*) p ist für alle 3 Kombinationen auf $C_4H_4O_5Na_2$ berechnet.

verdünnten (p = ca. 10) Lösungen hat indessen der Zusatz von Alkali keinen grossen Einfluss auf die bleibende Linksdrehung des Natriummalats.

Die Aenderung des Rotationsvermögens der Aepfelsäure durch die (Li-, NH_4-, Na-, K-, Mg-) Salze der Wolfram- und Molybdänsäure hat *Gernez* (C. r. 109, 769; 110, 529, 1365; 112, 226 u. f.) eingehend studiert. Zur Veranschaulichung der dabei obwaltenden Verhältnisse seien die beim Natriumwolframat erzielten Resultate hier angeführt: zu der konstant bleibenden Menge Aepfelsäure, deren $(\alpha)_D$ schwach positiv war, wird in wachsender Menge Natriumwolframat gegeben, wobei die Drehung negativ und ein Maximum erreicht wird bei 1 Aequiv. Säure auf 1 Aequiv. Salz; nimmt die Salzmenge noch weiter zu, so sinkt die Rotation, um bei 2 Aequiv. wiederum schwach positiv zu sein, — bei weiterem Zusatz des Salzes tritt wieder Umkehr der Drehung ein, und sie ändert sich dieserart durch fortschreitenden Salzzusatz bis zu 8 Aequiv. Wolframat auf 1 Aequiv. Säure, wo endlich ein positives Maximum erreicht wird, das 45 mal grösser ist, als die ursprüngliche Rechtsdrehung der Säure.

Ester der l-Aepfelsäure sind sehr zahlreich dargestellt worden (*Anschütz*, B. XVIII. 1952, A. 254, 165 ff. etc.); der Methyl- und Aethylester drehen stark nach links, Einführung der Acetylgruppe erhöht das Drehvermögen beträchtlich (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1178).[1]

Malamid: $(\alpha)_j = -47{,}50^0$ (*Pasteur*, A. ch. (3), 38, 457).

Anti-Aepfelsäure (nach *Bremer*), d-Aepfelsäure.

Im Jahre 1875 fand *Bremer* (B. VIII, 1594), dass die aus gewöhnlicher Weinsäure durch Reduktion mittelst JH gewonnene Aepfelsäure (*Dessaignes*, A. 117, 134) in wässeriger Lösung rechtsdrehend ist, und zwar $(\alpha)_D = +3{,}157^0$, während die gewöhnliche Aepfelsäure unter den gleichen Bedingungen $(\alpha)_D = -3{,}299^0$ ergab. Ferner erhielt derselbe Forscher durch Reduktion der Traubensäure mittelst JH eine optisch inaktive (Para-) Aepfelsäure (B. XIII, 351), aus deren konzentrierter wässeriger Cinchoninsalzlösung durch Krystallisation das schwerer lösliche Salz der Rechtssäure gewonnen wurde; das saure Ammonsalz dieser Säuren hat für

Wasser: p = ca 8, t = 13° $(\alpha)_D = +6{,}316^0$, während das entsprechende Salz der linksdrehenden Aepfelsäure $(\alpha)_D = -6{,}218^0$ ergab.

Dieselbe Säure entsteht auch durch Desamidation mit HNO_2 aus dem d-Asparagin (ev. der d-Asparaginsäure) (*Piutti*, B. XIX, 1693).

---

[1] Vergl. auch lie letzten Untersuchungen von *Ph. Guye*: Chemiker-Zeitung, **1893, 436** (März).

Para-Aepfelsäure (*Bremer*), **i-Aepfelsäure:**

Fp. 105—108° (*Pictet,* B. XIV, 2648); 112—115° (*Kekulé,* A. 130, 24); 130—31° (aus Fumar- und Maleïnsäure durch H_2O und NaOH: *Skraup,* M. XII 114); 133° (*Pasteur,* A. ch. [3] 34, 46); 132—136° (*Loydl,* A. 192, 82), 155° (*Sabanejew,* aus CHCN = CHCN, A., 216, 276). K = 0,0399 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 371).

Sie ist schwerer löslich in Wasser, als die aktiven Säuren und krystallisiert leichter als die natürliche Aepfelsäure. Bisher sind von den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren als identisch erwiesen durch Vergleichung der krystallographischen Konstanten der sauren Ammonsalze (H. J. *van't Hoff,* B. XVIII, 2170, 2713; *Anschütz,* B. XVIII 1949):

1) i-Aepfelsäure, kombiniert aus gleichen Teilen von d- und l-Aepfelsäure;
2) *Bremer's* Säure aus Traubensäure;
3) *Pasteur's* Säure aus i-Asparaginsäure;
4) *Kekulé's* Säure aus Monobrombernsteinsäure, ferner die Säuren
5) von *Jungfleisch* (Bl. 30, 147) aus Fumarsäure und Wasser;
6) von *Loydl,* aus Fumarsäure und NaOH;
7) von *van't Hoff,* aus Maleïnsäure und NaOH.

Durch Krystallisation der Cinchoninsalze haben sich spalten lassen:

1) die *Bremer*'sche Säure (B. XIII, 351);
2) die Säure von *Loydl* (*Bremer,* R. IV, 180), dagegen misslang die Spaltung bei der *Jungfleisch*'schen Säure (*Pictet,* B. XIV, 2649).

Aktive Methoxybernsteinsäuren:

$$\begin{array}{ccc} & H & H \\ & | & | \\ H- & C- & -\mathbf{C}-OCH_3. \\ & | & | \\ & COOH & COOH \end{array}$$

Aus Fumarsäure (Maleïnsäure) entsteht durch Addition der Elemente des Methylalkohols i-Methoxybernsteinsäure (Fp. 108°), die mit Hilfe des sauren Cinchoninsalzes in optisch aktive Komponenten zerlegt werden kann, indem das Salz der rechtsdrehenden Säure in Wasser weniger löslich ist.

Der Schmelzpunkt der d- und l-Methoxybernsteinsäure ist 88—90°, das Drehungsvermögen in 5—10 proz. wässerigen Lösungen etwa ±33°.

Das Drehungsvermögen der neutralen Ammonium- und Kaliumsalze hat dasselbe Vorzeichen, aber einen geringeren Wert als die

Säuren und ist unabhängig von der Konzentration; die Calcium- und Baryumsalze haben ein den Säuren entgegengesetztes Drehvermögen, das mit der Konzentration sich stark ändert (*Purdie* und *Marshall*, Chem. N., 67, 35; Zb. 1893, I, 383).

Aktive Aethoxybernsteinsäuren:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & H & \\ & & | & & | & \\ H- & & C & - & C & -OC_2H_5. \\ & & | & & | & \\ & & COOH & & COOH & \end{array}$$

Die aus Fumarsäure durch Aethylalkoholaddition entstehende i-Aethoxybernsteinsäure (Fp. 86°) wird durch Penicillium glaucum gespalten, indem die l-Säure verzehrt wird und die d-Komponente nachbleibt; der Schmelzpunkt derselben ist etwa 76—80°, ihre Drehung in 5—10proz. Lösung 33°. Auch mit Hilfe der Cinchonidinsalze lässt sich eine Spaltung erzielen, da das Salz der d-Säure weniger wasserlöslich ist. (*Purdie* und *Walker*, Chem. News, 67, 36; Chem. Centralbl. 1893, I, 384.) —

d-Chlorbernsteinsäure:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ Cl- & C & - & C & -H. \\ & | & & | & \\ & COOH & & COOH & \end{array}$$

Ensteht aus gewöhnlicher, aktiver Aepfelsäure durch Phosphorpentachlorid (*Walden*, B. XXVI, 213).

Fp. 174°, während die i-Chlorbernsteinsäure bei 152° schmilzt.

Wasser: $\left.\begin{array}{l} t = 21^0 \\ c = 3 \text{ bis } 16. \end{array}\right\} (\alpha)_D = +21{,}3^0 \text{ bis } 20{,}6^0.$

Auch aus den Estern der gewöhnlichen Aepfelsäure entstehen durch Phosphorpentachlorid und -Bromid aktive Chlor- und Bromderivate. —

Asparaginsäure,
l-Asparaginsäure:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ NH_2- & C & - & CH. & \\ & | & & | & \\ & COOH & & COOH & \end{array}$$

K: (*Walden*, Ph. Ch. VIII, 481.) Löslichkeit: 1 T. in 364 T. H_2O von 11° (*Pasteur*); $y = 372 + 14{,}1\,t - 0{,}18124t^2 + 0{,}0053t^3$, wenn y die Milligr. Asparaginsäure gelöst in 100 gr H_2O angiebt (*Engel*, C. r. 106, 1736).

Sie wird aus Asparagin, Legumin u. s. w. gewonnen und giebt durch HNO_2 (*Piria*, A. 68, 348) eine Aepfelsäure, die mit der ge-

wöhnlichen, in verdünnten wässerigen Lösungen linksdrehenden Aepfelsäure vollkommen übereinstimmt (*Pasteur*, A. 82, 330).

Pasteur (A. ch. [3], 31, 81; 34, 30) war der erste, welcher für die aus Asparagin gewonnene Asparaginsäure die optische Aktivität nachwies; er fand, dass die in wässeriger Natronlauge und Ammoniak gelöste Säure nach links dreht $(\alpha)j = -2{,}2^0$, (respektive $-11{,}67^0$), dagegen in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst rechtsdrehend ist $(\alpha)j = +27{,}68^0$ (respektive $38{,}86^0$).

Ritthausen (J. pr. 107, 227), der ein aus Legumin durch Kochen mit Schwefelsäure gewonnenes Präparat untersuchte, giebt für die Lösung ($p = 4{,}71$, $t = 20^0$) in verdünnter Salpetersäure: $(\alpha)_D = +25{,}16^0$. Eingehende Studien verdanken wir erst *Becker* (B. XIV, 1036); er prüfte das Rotationsvermögen (B. XIV, 1035 ff; *Landolt*, B. XIII, 2334):

1) in wässeriger Lösung; dasselbe ist links gerichtet und schwankt für $t = 20^0$:

p	$(\alpha)_D$
p = 1,201:	$(\alpha)_D = -3{,}87^0$
p = 1,801:	„ $= -4{,}23^0$
p = 2,001:	„ $= -4{,}63^0$
p = 2,401:	„ $= -4{,}22^0$
p = 2,802:	„ $= -4{,}71^0$;

2) in verdünnter Natronlauge:

1 Mol. Säure	+ 1	Mol. NaOH	+ 285,4	Mol. H_2O:	$(\alpha)_D$	= — 9,07°
1 „ „	+ 3	„ „	+ 280,9	„ „	„	= — 9,06°
1 „ „	+ 5	„ „	+ 276,5	„ „	„	= — 9,04°

3) in verdünntem Ammoniak:

1 Mol. Säure	+ 1	Mol. NH_3	+ 302	Mol. H_2O:	$(\alpha)_D$	= — 9,17°
1 „ „	+ 5	„ „	+ 302	„ „	„	= — 9,61°
1 „ „	+ 15,1	„ „	+ 302	„ „	„	= —11,07°
1 „ „	+ 20,2	„ „	+ 302	„ „	„	= —12,05°;

4) in verdünnter Salzsäure:

1 Mol. Säure	+ 1	Mol. HCl	+ 64,4	Mol. H_2O:	$(\alpha)_D$	= + 30,04°
1 „ „	+ 2	„ „	+ 62,4	„ „	„	= + 33,40°
1 „ „	+ 5	„ „	+ 56,3	„ „	„	= + 33,90°
1 „ „	+ 12,5	„ „	+ 151,8	„ „	„	= + 33,53°
1 „ „	+ 25,0	„ „	+ 311,0	„ „	„	= + 33,93°
1 „ „	+ 0,55	„ „	+ 360,5	„ „	„	= + 14,87°
1 „ „	+ 0,22	„ „	+ 434,7	„ „	„	= + 3,58°
1 „ „	+ 0,15	„ „	+ 300,0	„ „	„	= + 1,10°
1 „ „	+ 0,13	„ „	+ 256,2	„ „	„	= + 0,35°
1 „ „	+ 0,12	„ „	+ 238,7	„ „	„	= ± 0,00°
1 „ „	+ 0,10	„ „	+ 203,4	„ „	„	= — 0,56°;

5) in verdünnter Schwefelsäure:

1 Mol.	Säure	+ 0,5	Mol. H_2SO_4	+ 302	Mol.	H_2O:	(α)D	= +21,80°
1 „	„	+ 1,0	„ „	+ 302	„	„	„	= +28,83°
1 „	„	+ 3,0	„ „	+ 302	„	„	„	= +31,47°
1 „	„	+16,0	„ „	+ 302	„	„	„	= +33,50°;

6) in verdünnter Essigsäure:

1 Mol.	Säure	+ 1	Mol. CH_3COOH	+ 285	Mol.	H_2O:	(α)D	= —3,16°
1 „	„	+ 3	„ „	+ 285	„	„	„	= —0,40°
1 „	„	+ 4	„ „	+ 285	„	„	„	= —0,14°
(1 „	„	+ 4,5	„ „	+ 285	„	„	„	= ±0,00°)
1 „	„	+ 5	„ „	+ 285	„	„	„	= +0,17°
1 „	„	+10	„ „	+ 285	„	„	„	= +1,72°,

Ester der l-Asparaginsäure siehe *Curtius* und *Koch* (B. XVIII. 1294).

d-Asparaginsäure.

Sie entsteht:

1) aus dem süss schmeckenden und rechtsdrehenden Asparagin, verhält sich analog der l-Asparaginsäure und giebt durch Desamidation mit HNO_2 die d-Aepfelsäure (*Piutti,* B. XIX, 1693);

2) aus der inaktiven Asparaginsäure durch Pilzspaltung (*Engel,* C. r. 106, 1737).

Sie dreht in salzsaurer Lösung nach links.

Inaktive Asparaginsäure, Asparacumsäure (*Piutti*).

Die Molekulargrösse ist gleich der der aktiven Säuren und einfach (*Engel,* C. r. 106, 1735).

Löslich: 1 T. in 208 T. H_2O bei 13,5° (*Pasteur*), in 238 T. bei 7° (*Michaël* und *Wing,* Am. 7,279)

$$y = 517 + 21{,}963\,t - 0{,}165\,t^2 + 0{,}0079\,t^3,$$

wenn y = Milligr. Asparaginsäure in 100 gr H_2O (*Engel,* C. r. 106, 1736).

Sie ist somit löslicher in Wasser, als die aktiven Säuren.

Sie entsteht:

1) aus gleichen Teilen d- und l-Asparaginsäure (*Piutti,* B. B. XIX, 1694, *Engel,* C. r. 106, 1737);

2) durch Erhitzen aus dem sauren Ammonsalz der l-Aepfel-, Fumar- und Maleïnsäure (*Dessaignes,* C. r. 30, 324; 31, 432; *Wolff,* A. 75, 293; *Pasteur,* A. ch. [3], 34, 30); — 1) und 2) sind identisch (*Piutti,* G. XVII, 126);

3) beim Erhitzen von aktiver (l-) Asparaginsäure mit wässeriger Salzsäure auf 170—180° (*Michael* und *Wing,* B. XVII, 2984, XIX, R. 62); ist identisch mit *Dessaignes'* Säure;

4) aus Fumar- und Maleïnsäure durch Erhitzen mit wässerigem oder alkohol. NH_3 (*Engel*, C. r. 104, 1805; 106, 1734), identisch untereinander und mit der Säure von *Dessaignes*;

5) aus Fumar- und Maleïnsäurediäthylester durch Erhitzen mit alkohol. NH_3 auf 105—110°, ist identisch mit der Säure von *Dessaignes* und *Pasteur* (*Körner* und *Menozzi*, G. XVII, 226);

6) aus Diazobernsteinsäureäther durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (*Curtius* und *Koch*, B. XIX, 2460);

7) beim Erhitzen von d- oder l-Asparagin mit wässeriger Salzsäure auf 170—180°, identisch mit der Säure von *Dessaignes* aus saurem, äpfelsauren Ammon (*Piutti*, B. XIX, 1694);

8) aus Natriumoxalessigester mit salzsaurem Hydroxylamin und Reduktion des entstehenden Oxims mit Natriumamalgam, identisch mit Säuren 1), 2) und 7) (*Piutti*, Atti d. R. Ass. d. Lincei 1887, II, 300).

Die Asparacumsäure 1) von *Piutti* lässt sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in ihrer Inaktivität und Individualität nicht ändern (*Piutti*, B. XIX, 1664), jedoch durch Pilzwucherungen kann die i-Asparaginsäure gespalten werden, wobei die d-Asparaginsäure restiert (*Engel*, C. r. 106, 1734); mit N_2O_3 entsteht i-Aepfelsäure.

i-Asparaginsäureimid.

(*Körner* und *Menozzi*, G. XVII, 171, 226; *Piutti*, G. XVIII, 472).

i-β-Monoäthylätherasparaginsäure:

$$COOC_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot COOH.$$

(*Piutti*, G. XVII 126, XVII, 457, 478). Fp. 200—201°. Giebt bei der Verseifung i-Asparaginsäure, bei der Amidierung durch Erwärmen mit alkohol. Ammoniak (bei 90—100°) in gleicher Menge die beiden entgegengesetzt aktiven β-Asparagine.

i-α-Monoäthylätherasparaginsäure:

$$COOC_2 \cdot H_5 \cdot CHNH_2 \cdot CH_2COOH.$$

Fp. 165°. (*Piutti*, G. XVIII, 457.) Giebt durch alkoholisches Ammoniak das inaktive α-Asparagin und durch Verseifungi-Asparaginsäure.

i-Asparaginsäurediäthylester:
$$\begin{array}{l} CH_2—COOC_2H_5 \\ | \\ CHNH_2—COOC_2H_5. \end{array}$$

Aus Fumarsäure und alkohol. NH_3 dargestellt; geht durch NH_3 in Asparagin über, das in Lösungen inaktiv ist, jedoch in gleichen

Mengen hemiëdrisch entgegengesetzter Krystalle herauskrystallisiert (*Körner* und *Menozzi*, G. XVII, 226).

Gewöhnliches Asparagin, β-l-Asparagin:

$CONH_2—CH_2·CHNH_2—COOH$.

$d_{4°}$ = 1,548 (*Piutti* und *Boggio*, G. XVIII, 476). K: (*Walden*, Ph. Ch. VIII, 483). Löslichkeit: (*Becker*, B. XIV, 1030).

Es entsteht aus Wicken, Erbsen, Bohnen etc., sowie auf synthetischem Wege neben dem β-d-Asparagin (s. dieses) und giebt mit salpeteriger Säure die l-Aepfelsäure.

Die optische Aktivität dieses gewöhnlichen Asparagins hat zuerst *Pasteur*, (A. ch. [3] 31, 70) entdeckt; er wies nach, dass dasselbe in wässeriger oder alkoholischer Lösung linksdrehend (p = 8,89 bis 17,9, Aetznatron 4,8 bis 12,7 %): (α)j = —7,31° bis —7,84°; (Ammoniak, p = 12,72): (α)j = —11,18°; dagegen in saurer Lösung stark rechtsdrehend ist, wobei jedoch Stärke und Art der Säure die Rotation stark beeinflussen; so ergab sich in Salpetersäure: (α)j = +35,09 bis 38,86°; in Salzsäure: +34,4°; in Citronensäure: +12,5°.

Weitere, nur für eine einzige Konzentration (p = 1,66) ermittelte Angaben machen *Champion* und *Pellet* (C. r. 82, 819; B. IX, 724), wobei in Wasser: (α)D = — 6,23°,

in ca. 10 % Ammoniak: „ = —10,68°, { mit dem NH_3-Gehalt zunehmend,

„ „ 10 % Salzsäure: „ = +37,45° und

„ „ 10 % Essigsäure: „ = ± 0,00° sich ergab.

Eingehendere Daten lieferten erst die Versuche von *Becker* (B. XIV, 1030; *Landolt*, B. XIII, 2334).

1) in Wasser: t = 20°:

p = 0,352: (α)D = —8,24°
= 0,705: (α)D = —5,95°
= 1,049: (α)D = —5,48°
= 1,409: (α)D = —5,30°;

2) in verdünnter Natronlauge, t = 20°:

1 Mol. Asparagin + 1 Mol. NaOH + 63,8 Mol. H_2O: (α)D = —8,64°
1 „ „ + 2 „ „ + 61,5 „ „ „ = —6,69°
1 „ „ + 3 „ „ + 59,3 „ „ „ = —6,35°.

Wie schon *Pasteur* fand, dreht das Asparagin in beiden Lösungen nach links, und zwar nahe übereinstimmend:

3) in verdünnter Salzsäure, t = 20°:

1 Mol. Asparagin	+ 1	Mol.	HCl	+300	Mol.	H_2O:	$(\alpha)_D = +26,42°$
1 „ „	+ 2	„	„	+300	„	„	„ $= +31,52°$
1 „ „	+ 3	„	„	+300	„	„	„ $= +31,92°$
1 „ „	+10	„	„	+300	„	„	„ $= +33,27°$
1 „ „	+20	„	„	+300	„	„	„ $= +34,26°$;

4) in verdünnter Schwefelsäure t = 20°:

1 Mol. Asparagin	+ 0,5	Mol.	H_2SO_4	+300	Mol.	H_2O:	$(\alpha)_D = +23,05°$
1 „ „	+ 1,0	„	„	+300	„	„	„ $= +29,54°$
1 „ „	+ 3,0	„	„	+300	„	„	„ $= +32,03°$
1 „ „	+10,0	„	„	+300	„	„	„ $= +35,45°$;

5) in verdünnter Essigsäure, t = 20°;

1 Mol. Asparagin	+ 1	Mol.	Essigsäure	+300	Mol.	H_2O:	$(\alpha)_D = -3,49°$
1 „ „	+ 5	„	„	+300	„	„	„ $= -1,45°$
1 „ „	+ 7	„	„	+300	„	„	„ $= -0,59°$
1 „ „	+10	„	„	+300	„	„	„ $= \mp 0,00°$
1 „ „	+15	„	„	+300	„	„	„ $= +1,11°$
1 „ „	+20	„	„	+300	„	„	„ $= +2,63°$.

Es zeigt sich hier die interessante Erscheinung, dass durch wachsende Mengen Essigsäure die Anfangs- und Linksdrehung durch Null in eine Rechtsdrehung übergehen kann. Ein ganz ähnliches Bild liefert die l-Asparaginsäure, wie denn überhaupt eine grosse Aehnlichkeit sowohl in der Art der Aenderungen der spezifischen Drehung wie auch in der absoluten Grösse derselben für die entsprechenden Lösungsmittel beim l-Asparagin, wie bei der l-Asparaginsäure zu bemerken ist.

Auch mit anderen, selbst hochmolekularen Säuren giebt das Asparagin in wässeriger Lösung eine Rechtsdrehung (*Guye*, Etude sur la dissym. mol. p. 76).

β-d-**Asparagin**, $CONH_2—CH_2 \cdot CHNH_2—COOH$.

(*Piutti*, G. XVIII, 457.)

$d_{4°} = 1,528$ (*Piutti* und *Boggio*, G. XVIII, 476). Schmeckt süss, während das β-l-Asparagin geschmacklos ist (*Piutti*, B. XIX. 1691).

Es wird erhalten

1) aus den Wickenkeimlingen, stets vereint mit der l-Modifikation (*Piutti*, B. XIX, 1691);

2) dem i-β-Monoäthylasparaginsäureäther durch alkohol. NH_3, ebenfalls zu gleichen Teilen mit dem l-Asparagin (*Piutti,* G. XVII, 126);

3) aus dem bei der Einwirkung von NH_3 auf Brombernsteinsäureäther entstandenen Asparaginsäureimid durch wässeriges Ammoniak. Hauptmenge der Krystalle linksdrehend, weniger rechtsdrehend (*Körner* und *Menozzi,* G. XVII, 171);

4) aus i-Asparaginsäurediäthylester durch wässeriges NH_3, die Krystalle zu gleichen Teilen rechts- und linkshemiëdrisch (*Körner* und *Menozzi,* G. XVII, 226);

5) aus Nitrilosuccinaminsäureäthylester durch Reduktion mit Natriumamalgam, — dabei entstehen sowohl die beiden drehenden β-Asparagine, wie das inaktive α-Asparagin (*Piutti,* G. XX, 402).

Es ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend: $(\alpha)_D = +5{,}41^0$ (das entsprechende β-l-Asparagin unter denselben Umständen: $(\alpha)_D = -5{,}43^0$) (*Piutti,* B. XIX, 1693).

Das Verhalten beider aktiver Asparagine ist vollkommen identisch; mit N_2O_3 giebt das α-Asparagin die bei 100° schmelzende rechtsdrehende Aepfelsäure, mit Kaliumcyanat ein linksdrehendes Uramidosuccinamid, das mit HCl behandelt — eine rechtsdrehende Urimidobernsteinsäure liefert, während vom l-Asparagin dieselben Substanzen, aber nur mit entgegengesetzter Drehung, derivieren.

α-i-Asparagin: $CONH_2 \cdot -CHNH_2 \cdot CH_2-COOH$.

(*Piutti,* G. XVIII, 457.)

Es entsteht nicht durch Krystallisation aus den beiden optisch aktiven Asparaginen (*Piutti,* B. XIX, 1694), dagegen bildet es sich:

1) aus dem i-α-Asparaginsäuremonoäthylester durch alkoholischen Ammoniak (*Piutti,* G. XVIII, 457);

2) aus den aktiven β-Asparaginen durch Ueberführung in die i-Asparaginsäure und Amidieren des Aethers derselben (*Piutti,* G. XVIII, 472), und

3) durch Reduktion des Nitrilosuccinaminsäureesters neben den aktiven Asparaginen. (*Piutti,* G. XX, 402 ff.)

Eigenschaften: Nadeln, Fp. 213—215°; giebt die gleiche i-Asparaginsäure und kann durch diese hindurch in die aktiven Asparagine übergeführt werden. (*Piutti,* l. c.)

Derivate: siehe *Piutti* (B. XIX, 1693; G. XVIII, 478).

d-α-Oxyglutarsäure, Glutansäure von *Ritthausen:*

```
α—CHOH—COOH
   |
β—CH2           , vermutlich nur als Lacton existierend, s. u.
   |
γ—CH2—COOH
```

Fp. 72—73° (*Ritthausen, Lippmann, Markownikow*).

Sie entsteht:

1) aus der d-Glutaminsäure durch N_2O_3 (*Ritthausen,* J. pr. 103, 239; *Markownikow,* A. 182, 348);

2) aus der Rübenzuckermelasse (*Lippmann,* B. XV, 1157).

Sie ist in wässeriger Lösung linksdrehend (*Ritthausen,* J. pr. [2] 5, 354):

$$p = 18{,}81,\ t = 25^0: (\alpha)_D = 1{,}98^0$$ [1]

Bei der Reduktion mit JH entsteht gewöhnliche Glutarsäure (*Dittmar,* J. pr. [2] 5, 338; *Lippmann,* B. XV, 1158.)

i-α-Oxyglutarsäure, existiert wegen der γ-Stellung des OH zu COOH nur als Lacton:

```
γ      β      α
CH2—CH2—CH—COOH.
|            |
CO-----------O
```

Fp. 49—50° (*Wolff*). Sie entsteht aus der i-Glutaminsäure durch N_2O_3 (*Wolff,* A. 260, 126); als γ-Hydroxysäure giebt sie, beim Abscheiden aus den Salzen, H_2O ab und geht in die i-Butyrolacton-γ-carbonsäure über (*Wolff*), bei der Reduktion mit JH entsteht die gewöhnliche Glutarsäure (*Wolff*).

```
                            H
                            |
d-Glutaminsäure: CH2—CH2—C—NH2.
                  |         |
                 COOH      COOH
```

Fp. 202—202,5° (*Schulze* und *Bosshard,* B. XVI, 314); 200° (*Menozzi* und *Appiani,* R. Ac. Linc. 7, 33). Krystallmessungen: B. XVII, 1725.

---

[1]) Da *Ritthausen* ein über H_2SO_4 getrocknetes Präparat zur optischen Messung verwandte, so hat er vermutlich ein Gemisch von Lakton und Säure polarisiert, so dass sowohl p, wie $(\alpha)_D$ sich garnicht auf die Oxyglutarsäure beziehen.

Es löst sich 1 T. in 100 T. H_2O (*Schulze,* H. IX, 110); K: (*Walden,* Ph. Ch. VIII, 489).

Sie wird erhalten

1) aus dem Runkelrübensaft (*Schulze,* B. X, 85; *Schulze* und *Bosshard,* B. XVI, 312, XVIII, 391) und der Runkelrübenmelasse (*Scheibler,* B. II, 296);

2) aus den Kürbiskeimlingen (*Schulze* und *Barbieri,* J. pr. (2) 20, 391) aus den Wickenkeimlingen (*Gorup,* B. X, 780);

3) aus den Pflanzenalbuminaten (*Ritthausen*) oder Kaseïn (*Hlasiwetz* und *Habermann,* A. 169, 157). — Mit Salpetrigsäure entsteht die d-α-Oxyglutarsäure (s. d.); beim Erhitzen des d-Glutaminsauren Ammons auf 190° entsteht i-Glutimid (s. dieses); beim Erhitzen auf 180—190° bildet sich Glutiminsäure (*Haitinger,* M. III, 228; *Anderlini,* G. XIX, 99).

Dieselbe Glutiminsäure oder **Pyroglutaminsäure** ensteht auch bei der Zersetzung mit Baryt bei 180° (*Schützenberger,* A. ch. (5) 16, 372), beim Erhitzen von i-Glutaminsäure auf 200° (*Wolff,* A. 262, 125) und ist identisch mit der von *Lippmann* (Zeitschr. D. Zuckerindustrie 11, 124. 1884) in der Rübenzuckermelasse aufgefundenen. Diese inaktive Pyroglutaminsäure $C_5H_7NO_3$ hat den Fp. 182—183°, 1 Teil Säure löst sich bei 13° in 19 Teilen Wasser. Neuerdings haben *Menozzi* und *Appiani* (G. XXII, II 105) die linksdrehende Pyroglutaminsäure $(\alpha)_D = -6{,}09°$) erhalten durch Erhitzen der d-Glutaminsäure auf 150—160°; ihr Fp. ist 160—161°, sie löst sich 2·1 Teilen Wasser, geht beim Erhitzen auf 180—190° in die inaktive Pyroglutaminsäure über und liefert beim Kochen mit Baryt die d-Glutaminsäure.

Die d-Glutaminsäure ist in Salpetersäurelösung rechtsdrehend (*Ritthausen,* J. pr. 107, 238): t = 18°. p = 5,45: $(\alpha)_D = +34{,}7°$.

Ebenfalls rechtsdrehend sind die wässerigen Lösungen der Säuren (*Scheibler,* B. XVII, 1729):

t	c	d	$(\alpha)_D$
21°	2	1,007	+10,2°
23°	4		+10,6°

Nach *Menozzi* und *Appiani* (s. Zb. 1891, I, 654) ist die spezifische Drehung ebenfalls in Wasser und für 2 und 4% Lösungen: +12,5°.

In verdünnter Salpetersäure gelöst:

t = 22°, c = 4: $(\alpha)_D = +29{,}9°$, während

Salzsaure Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4 \cdot HCl$) gab für

c = 4, t = 21°: $(\alpha)_D = +20{,}4°$

(*Scheibler,* B. XVII, 1728).

Mit dieser Zahl übereinstimmende Werte für die Drehung wässeriger Lösungen der Monochlorhydrate fanden auch *Menozzi* und *Appiani* (l. c.). Für eine viel überschüssige Salzsäure haltende Lösung (1 gr Glutamins. in 20^{cc} 15 % HCl(=3 gr HCl) fanden *Schulze* und *Bosshard* (H. X, 144):

$$t = 15^0: (\alpha)_D = +31,7,$$

für eine andere Probe (1 gr Glutamins. in 20 cc HCl (=1,8 gr HCl)

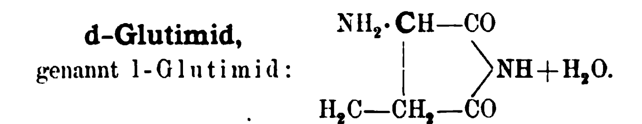
$$t = 19^0: (\alpha)_D = +31,1^0.$$

Ein Vergleich der Zahlen *Scheibler*'s mit denen von *Schulze* und *Bosshard* gestattet nun folgende Schlussfolgerung: die Glutaminsäure $(\alpha)_D = +10,4^0$) erfährt beim Verhältnis von 1 Glutamins.: 1 Mol. HCl. eine Erhöhung der spezifischen Drehung auf $(\alpha)_D = +20,4^0$, also um das Doppelte; nimmt die Salzsäuremenge zu, so steigt auch die Drehung, indem z. B. beim Verhältnis 1 Mol. Glutamins.: 7 Mol. HCl $(\alpha)_D = +31,1^0$ erreicht; darüber hinaus hat jedoch der Salzsäurezusatz nur eine geringe Steigerung der spez. Drehung zur Folge, indem 1 Mol. Glutamins. +12 Mol. HCl $(\alpha)_D = +31,7^0$ aufweisen.

Die Salze der Glutaminsäure mit Basen sind linksdrehend. (*Scheibler,* B. XVII, 1729), so gab eine mit $Ca(OH)_2$ neutralisierte Lösung von d-Glutaminsäure (c=4): $t=22^0$: $(\alpha)_D = -3,7^0$.

Ester: Aus d-Glutaminsäure, Alkohol und HCl entsteht der Glutaminsäuremonoäthylester (oder die sog. r-Aethylglutaminsäure) (*Habermann,* A. 179, 251).

d-Glutimid,
genannt l-Glutimid:



(*Menozzi* und *Appiani,* Zb. 1891, I, 655).

Fp. 165°. Da es aus der r-Aethylglutaminsäure (s. o.) entsteht durch Einwirkung von alkohol. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (*Menozzi* und *Appiani*), mit Alkalien wieder die Salze der gewöhnlichen rechtsdrehenden Glutaminsäure und mit HCl das Chlorhydrat eben dieser Säure giebt, so gehört das Glutimid vermutlich zur d-Glutaminsäure, ungeachtet seiner Linksdrehung $(\alpha)_D = -40^0$), und ist daher als d-Glutimid zu bezeichnen. — Lässt man auf das d-Glutimid alkohol. Ammon nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei 100^0 (event. 140—150°) einwirken, so resultiert inaktives Glutimid.

Glutamin, Glutaminsäureamid, **d-Glutaminsäureamid;**

```
        H                                         H
        |                                         |
CH2—CH2—C—NH2                           CH2—CH2—C—NH2
|       |          od. wahrscheinlicher |       |
COOH    CONH2                           CONH2   COOH
```

Es kommt vor im Runkelrübensaft (*Schulze* und *Bosshard,* B. XVI, 312), sowie in den Kürbiskeimlingen (J. pr. [2] 32, 436), Wickenkeimlingen (B. X, 780) und den Wurzelknollen von Stachys tuberifera (r. *Planta,* B. XXIII, 1699). Beim Kochen mit Barytwasser giebt es die d-Glutaminsäure (*Schulze* und *Bosshard,* B. XVI, 313), muss daher als das Monoamid dieser Säure aufgefasst werden.

Konzentrierte wässerige Lösungen des Glutamins (c=4) ergaben keine bestimmbare Drehung, nach Zusatz von Säuren jedoch wurde die Lösung rechtsdrehend (*Schulze* und *Bosshard,* B. XVIII, 390); so drehte eine Lösung, welche in 20 ccm—1 gr Glutamin und 0,09 gr H_2SO_4 enthielt, bei einem 200 cm Rohr um $+3^0$; eine Lösung, die in 20 ccm 0,541 gr Glutamin und 0,06 gr Oxalsäure enthielt, lenkte im selben Rohr um $+1^0$ ab.

l-Glutaminsäure.

Sie gleicht ganz der d-Glutaminsäure; sie entsteht

1) bei der Einwirkung von Penicillium glaucum auf i-Glutaminsäure (*Schulze* und *Bosshard,* H. X, 143);

2) aus der d-Glutaminsäure durch Ueberführung in das i-Glutimid, welches beim Behandeln mit HCl die Chlorhydrate der d- und l-Glutaminsäure giebt, die entgegengesetzt hemiëdrisch herauskrystallisieren (*Menozzi* und *Appiani,* Zb. 1891, I, 655).

Für eine Auflösung in verdünnter Salzsäure, welche in 20 ccm 1 gr l-Glutaminsäure und 1,8 gr HCl enthielt, ergab sich

$$(\alpha)_D = -31{,}1^0,$$

also identisch mit dem unter den gleichen Bedingungen für die d-Glutaminsäure erhaltenen Wert (*Schulze* und *Bosshard,* l. c.).

```
                          H
                          |
                  CH2—CH2—C—NH2
i-Glutaminsäure:  |       |          (Wolff, A. 260, 118).
                  COOH    COOH
```

Fp. 198° (*Wolff,* A. 260, 122); K gleich dem der d-Glutaminsäure (*Walden,* Ph. Ch. VIII, 489); 1 T. Säure löst sich bei 20°

in 66,7 T. H_2O (*Wolff*, A. 260, 122), bei 17° in 59,1 T. H_2O (*Schulze*, H. IX, 256); krystallographisch ist sie verschieden von der d-Glutaminsäure (*Link*, A. 260, 123).

Sie entsteht

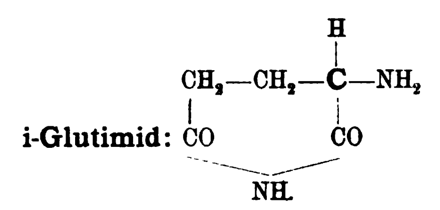
1) durch Erhitzen der aktiven Glutaminsäure oder der Eiweissstoffe mit Barytwasser auf 150—160° (*Schulze*, H. 108, 256);

2) aus dem inaktiven Glutimid durch Kochen mit Barytwasser (*Menozzi* und *Appiani*, R. d. Acad. de Lincei, VII, 33);

3) aus α-Nitrosoglutarsäure durch Reduktion (*Wolff*, A. 260, 119).

Durch Penicillium glaucum wird sie gespalten in die aktive l-Säure (*Schulze* und *Bosshard*, H. X, 143).

Das salzsaure Salz: $C_5H_9NO_4 \cdot HCl$ (Fp. 193°) zeigt krystallographisch vollkommene Identität mit dem der (aus Eiweissstoffen erhaltenen) aktiven Säure (*Wolff-Linck*, A. 260, 120).



Fp. 213—214° (*Menozzi* und *Appiani*, R. d. Acad. d. Linc. VII, 33; Zb. 1891, I, 655); bei 15,5° enthalten 100 T. der wässerigen Lösung 8,68 T. Glutimid, bei 18°—9,1 T. (*Habermann*, A. 179, 251).

Es entsteht

1) durch Erwärmen des rechtsglutaminsauren Ammons auf 185 bis 190° (*Habermann*, l. c., *Menozzi* und *Appiani*, l. c.);

2) durch Erwärmen der d-Aethylglutaminsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 140—145° (*Habermann*, l. c.).

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht i-Glutaminsäure (*Menozzi* und *Appiani*), beim Behandeln mit Salzsäure resultiert eine inaktive Lösung, aus welcher getrennt die Chlorhydrate der aktiven, entgegengesetzt drehenden Glutaminsäuren krystallisieren (*Menozzi* und *Appiani*, l. c.) Krystallisiert wasserfrei, während das aktive Glutimid mit 1 Mol. H_2O krystallisiert.

IV. Derivate vierwertiger Alkohole.

---

d-Weinsäure,
Rechtsweinsäure:

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ COOH \end{array}$$

(*Fischer,* B. XXIV, 2684).

Fp. 170° (B. XXII, 1814); d = 1,764 (A. 113, 183); K = 0,097 (Ph. Ch. III, 372; B. XXII, 1819).

Aus weinsaurem Cinchonin entsteht bei 170° Mesoweinsäure (*Pasteur,* C. r. 37, 192). Beim langen Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder Wasser allein entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (*Dessaignes,* A. Spl. 2, 244); beim Erhitzen mit $^1/_{10}$ Wasser auf 165° Meso-, auf 175° Trauben- und wenig Mesoweinsäure (*Jungfleisch,* Bl. 18, 203; J. 1872, 515); Jodwasserstoff reduziert zu aktiver Aepfelsäure, alsdann zu Bernsteinsäure (*Schmitt,* A. 114, 109; *Dessaignes,* A. 115, 120; 117, 134); Bromwasserstoffsäure giebt nur inaktive Monobrombernsteinsäure (*Kekulé,* A. 130, 30).

Geschmolzene Weinsäure, welche noch siedend in Glasgefässe gegossen und bei dieser hohen Temperatur polarisiert wurde, drehte nach rechts; in dem Masse, als sie sich abkühlte, verminderte sich die Drehung, bis sie bei der festen Masse in eine Linksdrehung überging (*Biot,* Mém. de l'Acad. XVI, 229; A. ch. (3), 28, 215, 351). Die Krystalle der Weinsäure zeigen keine Circularpolarisation (*Biot*). Eine wässerige Weinsäurelösung hat die Rechtsdrehung (*Biot*); es wächst die spezifische Rotation mit steigender Verdünnung gemäss dem Ausdruck $[\alpha] = A + Bq$ (1836, Mém. de l'Acad. XV,

208 ff., XVI, 229) und ist stark abhängig von der Temperatur (*Biot*. l. c., sowie A. ch. (3), 59, 206), und zwar gilt für den roten Strahl (0,000635 mm):

$$(\alpha)^{6^0} = -2{,}23873 + 0{,}143154\,q$$
$$(\alpha)^{11^0} = -1{,}42142 + 0{,}143154\,q$$
$$(\alpha)^{16^0} = -0{,}74319 + 0{,}143154\,q$$
$$(\alpha)^{22^0} = -0{,}06753 + 0{,}143154\,q$$
$$(\alpha)^{23^0} = +0{,}03309 + 0{,}143154\,q$$
$$(\alpha)^{26^0} = +0{,}31739 + 0{,}143154\,q$$

Hiernach erscheint die spez. Drehung der wasserfreien Weinsäure (q = 0) in niedrigen Temperaturen bis hinauf zu 22° negativ, um alsdann in eine Rechtsdrehung überzugehen. — Für die freie Säure müsste bei gewöhnlicher Temperatur die Drehung sehr klein oder Null sein (*Biot*, C. r. 29, 681), wahrscheinlich etwas nach rechts (*Guye*, Etude sur la dissymétrie moléculaire Génève, 1891, p. 63).

Für die *Frauenhofer*'schen Linien C D E b F e hat *Arndtsen* (A. ch. (3) 54, 403; Pogg. A. 105, 312) folgende Relationen gegeben:

Wasser: q = 50 bis 95; t = 24°.

$$(\alpha)C = +2{,}748 + 0{,}09446\,q$$
$$(\alpha)D = +1{,}950 + 0{,}13030\,q$$
$$(\alpha)E = +0{,}153 + 0{,}17514\,q$$
$$(\alpha)b = -0{,}832 + 0{,}19147\,q$$
$$(\alpha)F = -3{,}598 + 0{,}23977\,q$$
$$(\alpha)e = -9{,}657 + 0{,}31437\,q.$$

Ueber die schon von *Biot* (l. c.) beobachtete Rotationszunahme durch Temperaturerhöhung haben ferner Daten geliefert:

Tuchschmidt (J. pr. [2] 2, 235), *Thomsen*, J. pr. [2] 32, 211). *Krecke* (Archiv. Néerland. 7,97; J. 1872).

(α)D ist gleich für:

Wasser: t =	0°	10°	20°	30°	40°	50°
p = 40	+ 5,53°	+ 7,49°	+ 8,32°	+ 9,62°	+ 11,03°	+ 12,27°
20	8,66	9,96	11,57	12,49	13,65	15,01
10	9,95	10,94	12,25	13.93	15,68	17,11

Wasser: t =	60°	70°	80°	90°	100°.	
p = 40	+ 12,63°	+ 13,38°	+ 14,27°	+ 15,91°	+ 17,66°	*Krecke.*
20	16,18	17,16	18,40	19,99	21,48	
10	18,31	19,42	20,72	22,22	23,79.	

$(\alpha)_D$:

Wasser: t =	10°	15°	20°	25°	30°	
p = 50	5,93°	6,67°	7,38°	8,03°	8,64°	*Th. Thomsen.*
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07	
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50	
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93	

Die Abhängigkeit der Drehung bei gegebener Temperatur von der Konzentration wird durch die folgenden Gleichungen illustriert:

Wasser. c = 5 bis 15. t = 15° $(\alpha)_D = 14,90 - 0,14c$. t = 22,5° $(\alpha)_D = 15,22 - 0,14c$.
Hesse (A. 176, 120).

c = 0,5 bis 15. t = 20°. $(\alpha)_D = 15,06 - 0,131c$. *Landolt,* (B. VI, 1075).

p = 20 bis 50.
t = 10°. $(\alpha)_D = 14,154 - 0,1644\,p$
t = 15°. $(\alpha)_D = 14,615 - 0,1588\,p$
t = 20°. $(\alpha)_D = 15,050 - 0,1535\,p$
t = 25°. $(\alpha)_D = 15,429 - 0,1480\,p$
t = 30°. $(\alpha)_D = 15,784 - 0,1429\,p$

Eine 50 % wässerige Weinsäurelösung hatte, zwanzig Monate aufbewahrt, sich nicht in ihrem Drehungsvermögen geändert. — *Th. Thomsen,* l. c. p. 216—19.

Die Zunahme der spezifischen Drehung mit abnehmender Konzentration findet noch über c = 0,5 hinaus statt; *Pribram* (B. XX, 1846) ging bis zu p = 0,34, *Sonnenthal* (M. XII, 606; Ph. Ch. IX, 658) gar bis zu 0,20, welcher letztere indessen kein so starkes Ansteigen von $(\alpha)_D$ beobachten konnte, wie *Pribram* beobachtet hatte, im Gegenteil gaben seine Messungen einen sehr guten Anschluss an den von *Arndtsen* für $(\alpha)_D$ gegebenen Ausdruck.

Wie nach den *Arndtsen*'schen Formeln sich berechnen lässt, ist für 80 bis 90prozentige Lösungen und blaues Licht (e) die Rechtsdrehung in eine Linksdrehung übergegangen, für wasserfreie Säure ist solches der Fall für grünes Licht (Linie b, sowie F und e) und ebenso tritt Linksdrehung ein für stark brechbare Strahlen und konzentrierte alkoholische Lösungen (*Arndtsen,* l. c. 415). Diese Anomalien verschwinden, wenn man die Lösungen auf höhere Temperaturen bringt (*Krecke,* l. c.), oder eine kleine Menge Borsäure zugiebt (*Biot,* l. c.)

Zusatz von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Citronensäure) bewirkt eine Verminderung des Rotationsvermögens der wässerigen Lösungen (*Biot,* Mém. de l'Acad. XVI, 229). Ueber die Aenderung der Drehung auf Zusatz von Salzsäure macht *Hesse* (A. 176, 121) folgende Angaben:

Wässerige 4 Mol. haltende Salzsäure $c = 15$. $t = 15^0$. $(\alpha)_D = + 8^0$
bei 8 Mol. dagegen . . . . $(\alpha)_D = +3{,}2^0$.

Rauchende Salzsäure: $c = 5^0$. $t = 15^0$. $(\alpha)_D = +4{,}2^0$.

Die Rotationsverminderung durch wachsenden Zusatz von Schwefelsäure wird durch folgende Messungen *Landolt's* (B. XIII, 2331) illustriert:

1 Mol. Weinsäure + 50 Mol. Wasser + 0 Mol. Schwefels.: $(\alpha)_D = +13{,}12^0$
1 „ „ + 50 „ „ + 2 „ „ „ $= +10{,}56^0$
1 „ „ + 50 „ „ + 4 „ „ „ $= + 8{,}27^0$
1 „ „ + 50 „ „ + 6 „ „ „ $= + 6{,}11^0$.

Diese Beeinflussung durch die verschiedenen Säuren veranschaulicht folgende kleine Tabelle (*Landolt,* l. c.):

1 Mol. Weinsäure + 50 Mol. Wasser + 6 Mol. Essigsäure: $(\alpha)_D = +10{,}01^0$
1 „ „ + 50 „ „ + 6 „ Salzsäure: „ $= + 7{,}01^0$
1 „ „ + 50 „ „ + 6 „ Salpeters.: „ $= + 5{,}47^0$.

Nach *Th. Thomsen's* Untersuchungen (J. pr. [2] 32, 219 ff.) stellt sich die Beeinflussung der spez. Drehung durch die Anwesenheit von Citronensäure, Essigsäure und Schwefelsäure folgendermassen dar:

Weinsäure und Citronensäure:

Prozent Weins. p =	Prozent Citronens. p =	Prozent Wasser q =	$(\alpha)_D$ bei 15°	$(\alpha)_D$ bei 20°	$(\alpha)_D$ bei 25°
25,00	25,00	50,00	6,77°	7,47°	8,11°
33,33	16,67	50,00	6,70	7,38	8.07
14,98	14,98	70,04	9,64	10,22	10,85
8,33	16,67	75,00	10,32	10,84	11,43

«Es teilen sich die beiden Säuren in die Wassermenge im einfachen Verhältnisse ihrer Mengen. Die wässerige Lösung wird somit

ein Gemisch gleich starker Lösungen von Weinsäure und Citronensäure» (l. c. p. 220).

Weinsäure und Essigsäure:

Prozent Weins. p=	Prozent Citronens. p=	Prozent Wasser q=	(α)D bei 15°
25,00	25,52	49,48	7,03°
33,33	17,02	49,65	6,85
14,99	15,31	69,70	9,69
8,33	17,01	74,66	10,56

Weinsäure und Schwefelsäure:

33,29	17,10	49,61	6,32°
16,21	25,64	58,15	8,14
22,20	11,40	66,40	9,32
12,40	12,87	74,69	10,67

«Es ist also die hexavalente Schwefelsäure, $S(OH)_6$, welche in den wässerigen Lösungen der Säure H_2SO_4 auftritt» (l. c. p. 228).

Jedoch bewirkt Zusatz von kleinen Mengen Borsäure oder Borax eine erhebliche Steigerung des Drehungsvermögens wässeriger Lösungen (*Biot,* Mém. de l'Acad. XVI, 259; C. r. 31, 101); ähnlich wirken (*Gernez,* C. r. 104, 783; 105, 803; 106, 1527; 108, 942): Amide (Formamid, Acetamid, Harnstoff u. a.), Säuren (Arsenig-, Arsen-, Antimon-, Molybdänsäure u. a.) und Salze (Alkalimolybdate, -Arseniate, -Wolframate), sowie auch (*Pribram,* B. XXII, 6; M. 9, 504): Glycocoll, Alanin, Anilin, Pyridin u. a. Besonders eigenartige Verhältnisse bieten die Lösungen bei Gegenwart von Pyridin dar:

$$c = 4{,}8662;\ t = 20^0.$$

Es sind enthalten:

1,946 gr Weinsäure in	(α)D
40 cc Wasser + 0 cc Pyridin	+14,405°
30 „ „ + 10 „ „	45,888
20 „ „ + 20 „ „	48,950
18 „ „ + 22 „ „	49,484
16 „ „ + 24 „ „	48,364
10 „ „ + 30 „ „	41,778
0 „ „ + 40 „ „	18,957

(*Pribram,* B. XXII, p. 9.)

Wässerige Lösungen von Weinsäure verringern ferner um so mehr ihre Rechtsdrehung, je reicher sie an Alkoholen (Methyl-, Aethyl-, n- und Iso-Propyl-, sowie Allylalkohol), Estern, Aceton und Fettsäuren werden, und zwar um so mehr, je grösser das Molekulargewicht des betreffenden Alkohols oder der Säure ist:

Methylalkohol:	Molekulargewichht	32	$(\alpha)_D$	$= +9{,}994^0$
Aethylalkohol:	„	46	„	$= +7{,}176$
Allylalkohol:	„	58	„	$= +6{,}225$
Propylalkohol:	„	60	„	$= +5{,}060$
Isopropylalkohol:	„	60	„	$= +5{,}083$
Ameisensäure:	„	46	„	$= +7{,}352$
Essigsäure:	„	60	„	$= +6{,}532$
Propionsäure:	„	74	„	$= +6{,}361$
Buttersäure:	„	88	„	$= +6{,}109$

(*Pribram,* M. IX, 485),

für $c = 9{,}935$, $t = 20^0$, in je 400 cc Lösung waren 50 cc Alkohol, die Säuren aber 50 prozentig. —

Weinsäure in Alkohol und Holzgeist büsst vollständig die Rechtsdrehung ein (*Biot,* Mém. de l'Acad. XV, 240), desgleichen in Aceton (*Landolt,* B. XIII, 2332).

Linksdrehung zeigen die Lösungen in Aceton-Aether und Aceton-Chloroform (*Landolt,* l. c.), desgleichen die Lösungen von Weinsäure im gleichen Volumen von Aethylalkohol und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Benzol, Toluol, Xylol, Cymol, Chlor- und Nitrotoluol, Chlor- und Nitrobenzol), sowie Bromäthyl und Nitroäthan (*Pribram,* B. XXII, 6):

Es sind 2 gr Weinsäure enthalten in	Beob. Ablenkungswinkel α_D f. $t = 20^0$ und $l = 2$	
40 cc Aethylalkohol	$+0{,}379^0$	(*Pribram,* l. c.)
20 „ „ + 20 cc Toluol	$-0{,}619$	
20 „ „ + 20 „ Cymol	$-0{,}791$	
20 „ „ + 20 „ Chlortoluol	$-0{,}809$	
20 „ „ + 20 „ Nitrotoluol	$-0{,}069$	
20 „ „ + 20 „ Benzol	$-0{,}411$	
20 „ „ + 20 „ Chlorbenzol	$-0{,}809$	
20 „ „ + 20 „ Nitrobenzol	$+0{,}317$	
20 „ „ + 20 „ Bromäthyl	$-0{,}362$	
20 „ „ + 20 „ Nitroäthan	$+0{,}309$	

Zunehmendes Molekulargewicht bei den Kohlenwasserstoffen erhöht die Linksdrehung, desgleichen der Eintritt von Chlor; hingegen wird durch die Einführung der Nitrogruppe die entgegengesetzte Wirkung erzielt.

Aceton + Aether = —0,16° } (*Landolt*, B. XIII, 2332).
Aceton + Chloroform = —0,02 }

Aceton: (p = 21,5 bis 18,4) = 0,51 bis +0,26°,

wobei Zusatz von nur einem Tropfen Wasser den letzteren Wert sofort auf +0,5° erhöhte. —

Die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von dem Alkaligehalt, die schon *Biot* beobachtet hatte, wird durch *Th. Thomsen*'s Versuche (J. pr. [2] 35, 147, 1887) veranschaulicht:

Weinsäure + n NaOH: $(\alpha)_D$ bei 20° (für $C_4H_6O_6$):

Weins.:	n = 3	n = 4	n = 5
p = 18	+32,76°	+23,71°	+12,38°
12	36,42	32,84	27,56
6	39,27	38,73	36,59
2	39,78	39,89	39,89

Je mehr Natronlauge und je grösser die Konzentration, um so geringer fällt die Drehung aus; in verdünnten Lösungen dagegen haben alle Systeme, ungeachtet des verschiedenen Alkaligehalts, die gleiche spez. Drehung. Die rapide Abnahme der Zahlen der ersten Horizontalreihe (für p = 18) mit gesteigerter Alkalimenge liess es wahrscheinlich erscheinen, dass bei noch weitergehenden Natronmengen die Rechtsdrehung Null sich nähern oder in eine Linksdrehung übergehen würde. Dass dies thatsächlich auch eintritt, zeigt eine kleine Tabelle *Thomsen*'s (l. c. p. 150):

Weinsäure + n NaOH: $(\alpha)_D$ (auf Weinsäure berechnet) bei t = 10°, 20° und 30°:

p auf $C_4H_6O_6$	n =	$(\alpha)_D$ bei 10°	$(\alpha)_D$ bei 20°	$(\alpha)_D$ bei 30°
6,18	20,0	—13,49°	—12,51°	—11,29°
4,76	29,4	20,71	18,96	16,31
4,83	33,2	24,41	23,09	21,18
4,15	38,9	25,44	23,40	22,20

Je niedriger die Beobachtungstemperatur und je grösser die Natronmenge, um so stärker ist die Linksdrehung, — die letztere

übertrifft beträchtlich den numerischen Wert der Rechtsdrehung der freien Weinsäure.

Als eine teilweise Wiederholung der *Thomsen*'schen Versuche sind die 1891 von *Aignan* (C. r. 112, 1009) publizierten zu betrachten; p betrug auf $C_4H_6O_6$ berechnet 3,75. Es ergab sich, dass mit zunehmendem Gehalt an NaOH das Drehungsvermögen stieg bis zu ca. 32 Aequiv. NaOH und dass ein weiterer Zusatz keine merkliche Aenderung zur Folge hatte.

Weitere Angaben über die stärkere Rechtsdrehung der Salze gegenüber der freien Säure liegen von *Pasteur* (C. r. 36, 535; 37, 367, 401) vor, welcher konstatierte, dass für das neutrale Ammonsalz $(\alpha)j = +29{,}0^0$; das rechtsdrehende Kalksalz wird jedoch, in Salzsäure gelöst, linksdrehend.

Umfassende Messungen über die spez. Drehung der Salze hat *Landolt* geliefert (B. VI, 1076; Opt. Drehungsv. p. 220), sie ist für sämtliche Salze grösser als die der Weinsäure und erfährt — ebenfalls entgegen der Weinsäure — bei steigender Verdünnung nur eine sehr kleine Aenderung:

Wasser: t = 20⁰	c =	(α)D auf das wasserfreie Salz berechn.	(α)D auf $C_4H_6O_6$ ber.
$K \cdot H \cdot C_4H_4O_6$	0,615	+22,61⁰	+28,3⁰
$Na \cdot H \cdot C_4H_4O_6$	4,409	23,95	27,5
$NH_4 \cdot H \cdot C_4H_4O_6$	1,712	25,65	28,5
$Li \cdot H \cdot C_4H_4O_6$	7,998	27,43	28,5
$K_2 \cdot C_4H_4O_6$	11,597	+28,48⁰	+43,0⁰
$Na_2 \cdot C_4H_4O_6$	9,946	30,85	39,9
$(NH_4)_2 \cdot C_4H_4O_6$	9,433	34,26	42,0
$Li_2 \cdot C_4H_4O_6$	8,305	35,84	38,6
$K \cdot Na \cdot C_4H_4O_6$	10,771	29,67	41,6
$K \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6$	10,515	31,11	42,6
$Na \cdot NH_4 \cdot C_4H_4O_6$	9,690	32,65	41,2
$Mg \cdot C_4H_4O_6$	8,818	35,86	41,2
$K \cdot BO \cdot C_4H_4O_6$	2,744	51,48	—
$Na \cdot BO \cdot C_4H_4O_6$	2,538	55,02	—
$Na \cdot BOC_4H_4O_6$	10,151	71,47	—
$K \cdot AsO \cdot C_4H_4O_6$	0,563	21,13	—
$Na \cdot AsO \cdot C_4H_4O_6$	3,358	20,64	—
$K \cdot SbO \cdot C_4H_4O_6$	7,982	142,76	—
$K \cdot C_2H_5 \cdot C_4H_4O_6$	11,079	29,91	—

Die spezifische Drehung des neutralen Natrium- und Kalium-, sowie des sauren Natriumtartrats ist nach *Th. Thomsen* (J. pr. [2], 34, 74 ff.) in wässerigen Lösungen und bei verschiedenen Temperaturen die folgende:

Weinsaures Natron, $C_4H_4O_6 \cdot Na_2 + 2H_2O$:

t = 15°.	c = 45,59.	(α)D = + 24,25°.
	c = 20,50.	(α)D = 25,54°.
	c = 3,11.	(α)D = 26,19°.
	c = 9,71.	(α)D = 26,01°.
t = 25°.	c = 45,43.	(α)D = + 24,38°.
	c = 20,42.	(α)D = 25,76°.
	c = 3,11.	(α)D = 26,31°.
t = 20°.	c = 45,51.	(α)D = + 24,28°.
	c = 20,46.	(α)D = 25,63°.
	c = 9,69.	(α)D = 26,06°.
	c = 3,11.	(α)D = 26,35°.
t = 30°.	c = 20,37.	(α)D = + 25,90°.
	c = 9,66.	(α)D = 26,22°.

Die Temperatursteigerung von 15° auf 30° hat demnach für die Lösungen von gleichem Gehalt (p = 18,40, resp. 9,20) eine nur geringe Erhöhung der Rotation zur Folge:

25,54° : 25,90°, resp. 26,01° : 26,22°.

Zusatz von salpetersaurem Natron bewirkt in konzentrierten Lösungen eine merkliche Erniedrigung der Drehung, die mit der Verdünnung normal wird.

Ebenfalls fast ohne Einfluss erweist sich die Temperatur bei dem sauren weinsauren Natron, $C_4H_5O_6 \cdot Na + H_2O$: (α)D bei

p:	15°	20°	25°	30°
8,89	—	+21,84	+21,85	22,07
7,62	+21,85	21,88	22,10	22,29
6,35	21,56	21,84	21,77	21,88

Das Gleiche gilt auch für neutrales weinsaures Kali, $C_4H_4O_6 \cdot K_2$:

54,54	30,70	30,67	30,57
36,39	30,07	30,06	30,01
18,09	29,02	29,19	29,26
9,07	28,34	28,49	28,65

Auf Grund seiner Versuche schliesst *Thomsen* (l. c. p. 91), «dass das weinsaure Natronkali ($C_4H_4O_6 \cdot KNa$) auch in starken wässerigen Lösungen in die beiden einzelnen Salze vollständig zerlegt ist.»

Die sauren Tartrate haben also eine geringere spez. Drehung, als die neutralen. Die Werte für die verschiedenen Salze sind ziemlich different, berechnet man jedoch die Drehung auf die Weinsäure als den die Aktivität bedingenden Komplex, so sieht man, dass einerseits für alle sauren, andererseits für die neutralen Salze eine gute Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Werten herrscht.

Für das neutrale Natronsalz hat auch *Hesse* (A. 176, 122) die Drehung ermittelt:

Wasser. $t = 15^0$. $c = 5$ bis 15. $(\alpha)_D = 27{,}85 - 0{,}17c$.

Für Temperaturen von 0 bis 100° und für verschiedene Strahlen hat *Krecke* (Arch. Néerl. VII; 1872) die spezifische Drehung bestimmt, — für die neutralen Kali-, Natron- und Ammonsalze hat die Erhöhung der Temperatur nahezu keinen Einfluss auf die Rotation, was mit *Thomsen*'s (s. o.) Ergebnissen übereinstimmt.

Die Untersuchung sehr verdünnter wässeriger Tartratlösungen ergab *Sonnenthal* (M. XII, 606) zunächst die Thatsache, dass ihre spezifischen Drehungen mit abnehmender Konzentration ebenfalls abnehmen; bei den höchsten noch messbaren Verdünnungen zeigt sich jedoch, dass die bis zu einer gewissen Konzentration fallenden Kurven bei weiterer Verdünnung langsam und stetig zu steigen beginnen, — diese Zustandsänderungen erfolgen bei den neutralen Tartraten zwischen 0,4 % und 0,3 %, bei den sauren erst bei 0,3—0,2 %; Eintritt und Grösse dieser Aenderung stehen in Abhängigkeit zu der Natur der Salzbase, und zwar je grösser das Atomgewicht des Metalles, um so früher ist die Aenderung.

Lässt man längs einer Schicht der wässerigen Lösung des neutralen Kaliumtartrats einen galvanischen Strom hindurchgehen, um gemäss der *Grotthuss*'schen Anschauung eine Richtung der Molekeln in bestimmte Lagen zu bewirken, so tritt nicht die mindeste Aenderung des ursprünglichen Drehungswinkels ein. (*Landolt*, B. XIII, 2337.)

Long (Sill. J. 36, 351; 38, 264; 40, 275) konstatierte, dass wie bei der Weinsäure selbst, so auch bei ihren Salzen ein Zusatz von inaktiven Neutralsalzen des Na-, Li- und Thalliums, sowie der Kali- und Ammonsalze eine Aenderung des optischen Drehungsvermögens veranlasst, indem dadurch die Drehung teils vermindert, teils vermehrt wird. So fand er ferner, dass Kaliumantimontartrat

mit zunehmender Konzentration eine Steigerung, mit zunehmender Temperatur aber eine Abnahme der Drehung aufweist: für $p = 5$ ist $(\alpha)_D = +141,273^0$.

Thalliumtartrat: $Tl_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$: $p = 5$, $t = 20^0$; $(\alpha)_D = +4,729^0$, durch erhöhte Temperatur tritt eine Zunahme der Drehung ein;

Thalliumditartrat: $Tl \cdot H \cdot C_4H_4O_6$: $p = 1, t = 20^0$; $(\alpha)_D = +12,02^0$;

Thalliumantimoniumtartrat: $Tl.(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$:

$$p = 20,\ t = 20^0;\ (\alpha)_D = +100,443^0$$
$$p = 20,\ t = 28^0;\ (\alpha)_D = +\ 99,644^0;$$

Kaliumborotartrat: $K\ (BO)\ C_4H_4O_6$: $p = 10$, $t = 20^0$; $(\alpha)_D = +57,286^0$.

Steigende Temperatur bewirkt Abnahme, steigende Konzentration Zunahme der Drehung.

An allgemeineren Regelmässigkeiten findet sich nach *Long* Folgendes:

Die Rotation der verschiedenen Doppeltartrate nähert sich der Rotation eines neutralen Tartrates desjenigen Metalles, dessen anorganische Salze zugeführt werden, z. B. durch Zusatz von Kaliumsalzen zu dem Kaliumthalliumtartrat nähert sich des letzteren Rotation der des neutralen Kaliumtartrats u. s. w. Schwierigkeiten bieten sich jedoch dar in der Erklärung der Antimon und Bor enthaltenden Doppelverbindungen.

Kanonnikow (J. r. G. 22, 369) hat ebenfalls die verschiedenartigsten Salze der Weinsäure untersucht und findet, unter Zugrundelegung seines Ausdrucks

$$\alpha = A\varphi \pm B,$$

folgende Resultate, die sich auf die von aller Konzentration und Dichte der Lösungen, sowie der Natur des Lösungsmittels befreite spezifische Drehung beziehen:

$$\text{Weinsäure: } (\alpha)_D = +12,46^0;$$

alle ihre sauren Salze $HOOC \cdot CHOH - CHOH \cdot COOMe$ haben: $(\alpha)_D = +24,48^0$, und zwar geben diese Drehung in Wasser, wenn $Me = Li, Na, K, NH_4$, Aethyl- und Propylamin; die Neutralsalze $MeOOCCHOH - CHOHCOOMe$ geben: $(\alpha)_D = +30,44^0$, wenn $Me =$

$$Li, Na, K, NH_4;$$

die sauren Salze mit Anilin, o- und p-Toluidin, sowie Chinolin konnten nur in Wasser untersucht werden und ergaben: $(\alpha)_D = +12,58^0$,

waren also vollständig in die freie Säure und das Amin zerfallen, — die mit Amylamin, Diisobutylamin, Diamylamin, Triäthylamin gaben im Wasser ebenfalls: $(\alpha)_D = + 12,38^0$, das saure Isobutylaminsalz dagegen zeigte $(\alpha)_D = + 18,16^0$.

In alkoholischen Lösungen ergaben die Neutralsalze des Aethylamins und Propylamins die Drehung: $(\alpha)_D = + 30,65^0$, also eine der für die Metallsalze in wässeriger Lösung erhaltenen gleiche spezifische Drehung; dagegen ergaben die sauren Salze des Amylamins und Diisobutylamins $(\alpha)_D = + 24,31^0$, gleich dem der sauren Metallsalze in Wasser, während die Bitartrate des Diamyl- und Triäthylamins $(\alpha)_D = + 18,26^0$ aufweisen (l. c. siehe Tabelle auf Seite 373 und 374).

Ester der Weinsäure.

Dimethylester (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1176, 1538; XVIII, 1399; *Pictet*, J. 1882, 856):

Fp. 48°. Sp. 280° bei 760 mm; $d_{20} = 1,3284$; $(\alpha)_D^{20} = + 2,142^0$; $d_{100} = 1,2500$, $(\alpha)_D^{100} = + 5,996^0$.

Diäthylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Sp. 280° bei 760 mm. 157° bei 11,5 mm. $d_{20} = 1,2059$, $(\alpha)_D^{20} = + 7,659^0$; $\alpha_{100} = 1,1279$, $(\alpha)_D^{100} = + 13,291^0$.

Di-n-propylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Sp. 303° bei 760 mm; $d_{20} = 1,1344$, $(\alpha)_D^{20} = + 12,442^0$; $d_{100} = 1,0590$, $(\alpha)_D^{100} = + 17,110^0$.

Diisopropylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c., sowie B. XIV, 2790):

Sp. 275° bei 760 mm; $d_{20} = 1,1300$, $(\alpha)_D^{20} = + 14,886^0$; $d_{100} = 1,0537$, $(\alpha)_D^{100} = + 18,821$.

Diisobutylester (*Anschütz* und *Pictet* l. c.):

Fp. 68°. Sp. 323 bis 325° bei 760 mm; $d_{100} = 1,0145$; $(\alpha)_D^{200} = + 19,874^0$.

Diacetylweinsäure

$$CH_3CO \cdot OCH(COOH) — CH(COOH)O \cdot OCCH_3:$$

Anhydrid $C_8H_8O_7$:

Fp. 126—127° (*Perkin*, A. Spl. 5, 287), 125—129° (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1178).

Benzol:	c = 2,091,	$(\alpha)_D = + 58,69^0$	*Pictet* (J. 1882, 856).
	= 1,045,	$(\alpha)_D = + 63,08^0$.	
Aceton:	c = 11,656, t = 26°,	$(\alpha)_D = + 59,70^0$.	
	c = 4,403, t = 55°,	$(\alpha)_D = + 62,04^0$.	

Diacetylweinsäure: $C_8H_{10}O_8 + 3H_2O$:

Fp. 58°. Die krystallisierte Säure ist linksdrehend in Aether und Benzol (*Colson*, C. 114, 177).

Wasser: auf $C_8H_{10}O_8$:	—c = 17,947, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 23,04°	*Pictet* (J. 1882, 856 f.).
	c = 11,486, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 22,16°	
	c = 7,351, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 21,33°	
	c = 4,705, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 20,07°.	
Aethylalkohol:	c = 7,367, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 23,63°	
	c = 3,274, t = 22°.	$(\alpha)_D$ = — 21,52°.	
Methylalkohol:	c = 4,681, t = 15°.	$(\alpha)_D$ = — 23,74°.	

Die neutralen Salze der Diacetylweinsäure sind in wässeriger Lösung linksdrehend (*Colson*, l. c.).

Diacetylweinsäuredimethylester (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIV, 2790; J. 1882, 857):

Fp. 103°. Alkohol: c = 3,566, t = 18°. $(\alpha)_D$ = — 14,23°. (*Pictet.*)
Moleculargewicht: *Pulfrich*, A. 247, 121).

Diäthylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Fp. 66,5°. Sp. 291—292°. Alkohol: c = 23,644, $(\alpha)_D$ = + 1,02°. (*Pictet.*) t = 17°.

Di-Propylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Fp. 31°. Sp. 313°. Alkohol: c = 7,855, t = 14°. $(\alpha)_D$ = + 7,04°.
c = 3,253, t = 15°. $(\alpha)_D$ = + 6,52°. (*Pictet.*)

Diisobutylester (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Sp. 322—326°. Alkohol: c = 13,559, t = 14°. $(\alpha)_D$ = + 10,51°.
c = 7,953, t = 15°. $(\alpha)_D$ = + 10,29°. (*Pictet.*)

Monobenzoylweinsäurediäthylester:

$$C_6H_5CO{-}O\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CH}{-\!-\!-}\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{CH}\cdot OH$$

Fp. 64°. (*Perkin*, A. Spl. 5,275).

Dibenzoylweinsäure: $C_6H_5CO{-}O\underset{\displaystyle COOH}{CH}{-}\underset{\displaystyle COOH}{CH}O{-}OCC_6H_5$.

Anhydrid, $C_{18}H_{12}O_7$:

Fp. 174°. (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1178.)

Aceton: c = 4,644. t = 18° $(\alpha)_D = +142{,}94°$.
c = 1,572. t = 18°. $(\alpha)_D = +143{,}22°$. } *Pictet* (J. 1882, 857).

Hydrat, $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O$ (*Anschütz* und *Pictet*, l. c.):

Fp. 90°. Aethylalkohol: c=8,933, t=17°. $(\alpha)_D = -110{,}91°$.
c=4,994, t=15°. $(\alpha)_D = -112{,}05°$.
Methylalkohol: c=4,857, t=19°. $(\alpha)_D = -116{,}30°$. } *Pictet* (l. c.).

Wasserfreie Säure $C_{18}H_{14}O_8$:

Aethylalkohol: c=8,506, t=17°. $(\alpha)_D = -116{,}47°$.
c=4,755, t=15°. $(\alpha)_D = -117{,}68°$.
Methylalkohol: c=4,625, t=19°. $(\alpha)_D = -122{,}14°$. } *Pictet* (l. c.)

Dibenzoylweinsäuredimethylester:

Fp. 132° (*Anschütz*, B. XIV, 2790).
Alkohol: c = 0,245, t = 20°. $(\alpha)_D = -96{,}61°$.
Chloroform: c = 11,612, t = 19°. $(\alpha)_D = -88{,}24°$.
c = 8,598, t = 19°. $(\alpha)_D = -88{,}78°$. } *Pictet* (l. c.).

Diäthylester:

Alkohol: c = 9,175, t = 16°. $(\alpha)_D = -54{,}50°$.
c = 2,693, t = 19°. $(\alpha)_D = -60{,}02°$. (*Pictet*, l. c.)

Diisobutylester:

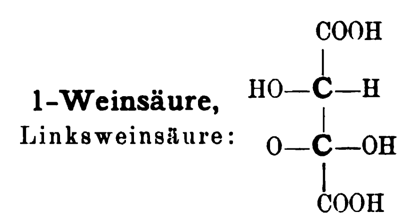
Alkohol: c = 14,085, t = 22°. $(\alpha)_D = -48{,}86°$.
c = 2,880, t = 19°. $(\alpha)_D = -41{,}95°$. (*Pictet*, l. c.)

Weinsäurediamid: $NH_2OC \cdot OHCH \cdot CHOH \cdot CONH_2$.

$(\alpha)_j = +133{,}9°$. Giebt mit Malamid [$(\alpha)_j = -47{,}50°$] Krystalle, deren $(\alpha)_j = +43{,}02°$ ist (*Pasteur*, A. ch. 38, 445).

---

l-Weinsäure,
Linksweinsäure:



Fp. und K wie bei d-Weinsäure.

Entsteht als Spaltungsprodukt aus der Traubensäure (*Pasteur*, s. Traubensäure) und zwar

1) durch Krystallisation des Natronammonsalzes;

2) mit Cinchonin als schwerer lösliches, mit Chinicin als leichter lösliches Salz;

3) durch Pilzwucherung, indem die Rechtsweinsäure verzehrt wird.

Ist linksdrehend (1848. *Pasteur*, A. ch. [3] 24, 442; 28, 56; 38, 437):

$$\text{Wasser: } p = 35{,}7. \quad t = 17^0. \quad (\alpha)r = -8{,}43^0.$$

Biot fand für Rechtsweinsäure unter denselben Bedingungen: $(\alpha)r = +8{,}53$.

Zusatz von Borsäure erhöht die Rotation ebensoviel nach links, wie bei der Rechtsweinsäure nach rechts. (*Biot*, A. ch. [3] 28, 99, Bericht über *Pasteur*).

Salze (*Pasteur*, l. c.).

Neutrales Ammonsalz: $(\alpha)r = -$ 29,3⁰ (d-weins. Ammon $= +$ 29,0⁰).

Natronammonsalz: $(\alpha)j = -$ 26,0⁰ (das d-Salz: $(\alpha)j = +$ 26,0⁰).

l-Brechweinstein: $(\alpha)j = -156{,}2^0$ (d-Brechweinst. $(\alpha)j = +156{,}2^0$).

l-weins. Kalk: in Salzsäure gelöst rechtsdrehend, während der d-weins. Kalk in HCl Linksdrehung zeigt.

Linksweinsäuredimethylester (*Anschütz*, B. XVIII, 1398):

Fp. 48⁰. Sp. 160⁰ bei 16 mm, 158⁰ bei 11,5 mm.

Diacetyllinksweinsäuredimethylester (*Anschütz*, A. 247, 111–122).

Fp. 103⁰. Dreht in Aethylalkohol nach rechts.

Linksweinsäureamid: (*Pasteur*, A. ch. [3], 38, 466).

$(\alpha)j = -134{,}15^0$; es vereinigt sich mit dem Malamid $[(\alpha)j = -47{,}50^0]$ zu Nadeln, deren Drehung $(\alpha)j = -95{,}71^0$.

Traubensäure, Paraweinsäure: $\left(\begin{matrix} CHOH - CHOH \\ | \quad\quad\quad | \\ COOH \quad COOH \end{matrix}\right)_2$

Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O.

Fp. 204⁰ (*Bischoff* und *Walden*, B. XXII, 1815); K = 0,097 (Ph. Ch. III, 372, B. XXII, 1820).

Löslichkeit ist geringer, als die der aktiven Weinsäuren (*Leidie*, Fres. XXII, 269).

Ueber das optische Verhalten berichtet *Pasteur* (*Biot*, C. r. 29. 433), dass die wässerigen Lösungen sowohl der Säure, als auch ihrer Salze ohne Wirkung auf das polarisierte Licht sind.[1]

Die Frage nach der Molekulargrösse der Säure hat *Raoult* (Ph. Ch. I, 186) behandelt; in etwa 14,23 prozentiger wässeriger Lösung ist die Traubensäure zu 13,19 Prozent schon in Weinsäure zerfallen; in verdünnten Lösungen ist dieser Zerfall vollständig (*Ostwald*, J. pr. [2]. 32, 341; *Marchlewski*, B. XXV, 1556 ff).[2]

Ausser auf synthetischem Wege bildet sich die Traubensäure durch Erhitzen aus der Meso- und der d-Weinsäure (s. diese) und durch Vermischen äquivalenter Mengen d- und l-Weinsäure (*Pasteur*, A. ch. [3]. 28, 56); dabei tritt indessen keine Wärmetönung auf (*Berthelot* und *Jungfleisch*, A. ch. [5] 4, 147; *Pickering*, Soc. 51, 367; *Jahn*, Wied. A. N. F. B. 43, 306), sowie keine Volumänderung ein, falls die Konzentrationen unter 10 resp. 14 Prozent liegen (*Marchlewski*, B. XXV, 1561).

Bei höheren Temperaturen (165°) mit wenig Wasser erhitzt, giebt sie Mesoweinsäure (s. d.).

Sie kann in ihre aktiven Komponenten zerlegt werden:

1) durch Krystallisation des Natron-Ammon-, oder Natron-Kalisalzes (*Pasteur*, A. ch. [3] 24, 442; 28, 56; 38, 437; C. r. 23, 535);

2) durch Krystallisation der Traubensäure mit optisch aktiven Substanzen (*Pasteur*, C. r. 37, 162; cf. auch *Bremer*, B. XIII, 352);

3) durch die Thätigkeit von Mycelpilzen (*Pasteur*, C. r. 46, 615; 51, 298); Penicillium glauc. zerstört die Rechtssäure (*Le Bel*, B. XII, 2163).

Ester: Traubensäuredimethylester,
$$\begin{array}{cc} CHOH & - CHOH \\ | & | \\ COOCH_3 & COOCH_3 \end{array}$$

Kann dargestellt werden:

1) Aus Traubensäure, Methylalkohol und HCl (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1178);

---

[1]) Beim Erwärmen der wässerigen Lösungen im Polarisationsapparat tritt ebenfalls keine Drehung auf, woraus zu schliessen ist, dass die Wärme in gleicher Weise erhöhend auf das Drehungsvermögen sowohl von der Rechts- wie Linksweinsäure wirkt (*Landolt*, B. XIII, 2335); auch Erhitzen der Traubensäurelösungen mit Schwefel- und Salzsäure hat keine Aktivität zur Folge. (*Landolt*, l. c. 2336).

[2]) Vergl. auch die Entstehung aus Sorbinsäure, Piperinsäure etc. (B. XXIII, 2372), sowie aus Glyoxylsäure (Bl. [3] 7, 225).

2) durch Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäureester (*Anschütz*, B. XVIII, 1398);

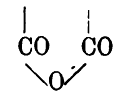
3) durch Krystallisierenlassen des Gemisches äquivalenter Mengen von Rechts- und Linksweinsäureester in konzentrierter methylalkoholischer Lösung (*Anschütz*, A. B. XVIII, 1398).

Fp. 85°. Sdp. 282° bei 760 mm. Die Dampfdichte entspricht der einfachen Formel (*Anschütz*). Krystallform: B. XVIII, 1398.

Diäthylester (C. r. 33, 227):

Sp. 157° bei 11,5 mm (*Anschütz*, B. XVIII, 1399).

Diacetyltraubensäureanhydrid: $CH_3CO—OCH—CHO-OCCH_3$.



Fp. 126° (*Perkin*, A. Spl. 5, 289), 122—123° (*Anschütz* und *Pictet*, B. XIII, 1178).

Diacetyltraubensäuredimethylester:

Entsteht

1) aus Traubensäuredimethylester und Acetylchlorid (*Anschütz*, A. 247, 116);

2) aus dem Gemisch äquivalenter Mengen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester in Benzol (*Anschütz*, A. 247, 115).

Fp. 86°. Ist in Benzol leichter löslich, als die aktiven Komponenten. Molekulargewicht in Eisessig ist einfach (*Pulfrich*, A. 247, 121). Krystallform: A. 247, 116.

Diacetyltraubensäurediäthylester (*Perkin*, A. Spl. 5, 286):

Fp. 50,5°, Sdp. 298°. Löst sich in Wasser leichter, als Diacetylweinsäureäther.

Monobenzoyltraubensäurediäthylester:

$$C_7H_7O—OCH{\cdot}CHOH$$

$$COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5$$

Fp. 57°. Krystallisiert schwerer, als das entsprechende Weinsäurederivat (*Perkin*, A. Spl. 5, 278).

```
          COOH
           |
        H—C—OH
           |
        H—C—OH
           |
          COOH
```

Inaktive Weinsäure, Mesoweinsäure:

(B. XXIV, 2684).

1853 von *Pasteur* (C. r. 37, 162) durch Erhitzen von d-weinsaurem Cinchonin auf 170° entdeckt und «inaktive Weinsäure» benannt, 1862 von *Dessaignes* (C. r. 55, 769; J. 1862, 305; — Bl. [1863], 5, 356 [2]; 3, 34; J. 1865, 393) aus d-Weinsäure oder Traubensäure durch anhaltendes Erhitzen auf 170 bis 180° oder durch 400stünd. Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten und Mesoweinsäure benannt. Dieselbe geht andererseits, wenn man sie selbst der Einwirkung der Hitze auf ca. 200° unterwirft oder mit HCl kocht, wieder teilweise in Traubensäure über (*Dessaignes*); sie entsteht durch zweitägiges Erhitzen von Weinsäure oder Traubensäure (je 30 gr) mit 4 gr Wasser im Rohr auf 165°; steigert man die Temperatur auf 175°, so bildet sich rückwärts Traubensäure (*Jungfleisch*, Bl. 19, 101).

Kann weder durch Pilzkulturen (*Pasteur*, C. r. 37, 162), noch durch Krystallisation des Natronammonsalzes (*Przybytek*, B. XVII, 1415) in aktive Komponenten getrennt werden.

Fp. 140° (B. XXII, 1816); K = 0,060 (B. XXII, 1820; Ph. Ch. VIII, 466).

Diacetylweinsäurediäthylester. Fp. 48° (*Tanatar*, B. XIII, 1387).

```
            H   OH
             \ /
              C
      H2C  /     \  CHOH
   H      |       |
     \ C  \     /  CH
   OH/       C
             |
            COOH
```

l-Shikiminsäure: (?; B. XXIV, 1299.)

Sie kommt vor in den Früchten des Illicium religiosum und den echten chinesischen Sternanisfrüchten (*Eykman*, R. IV, 32, 1885; V, 299, 1886).

Fp. 184°. d_{14} = 1,599. K = 0,0071 (*Eykman,* B. XXIV, 1278 ff).

Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden entstehen Triacydoxylsäuren; bei der Reduktion in HCl-Lösung mit Na-amalgam entsteht die Hydroshikiminsäure ($C_7H_{12}O_5$): Fp. 175°, K = 0,0031. Beim Behandeln in konzentrierter wässeriger Lösung mit Brom entsteht die Dibromshikiminsäure ($C_7H_{10}Br_2O_5$): Fp. 188°, K = 0,75; diese giebt beim Erwärmen in wässeriger Lösung ein Bromshikimolacton ($C_7H_9BrO_5$): Fp. 235°; aus dem Bromshikimolacton entsteht beim Behandeln mit Barytwasser eine inaktive Dioxyhydroshikiminsäure: ($C_7H_{12}O_7$) Fp. 156°, K = 0,072.

Die optischen Eigenschaften ergeben sich aus folgender Zusammenstellung: (α)D:

	in Alkohol.	in Benzol	in HO_2
Shikiminsäure:	— (181,3 + 0,65c)		—
Triacetylester:	— 170° (c = 1,45 bis 5,5)	— 192° (c = 2,39 bis 7,26)	—
Tripropionylester:	— 159° (c = 3,68 bis 7,36)	— 173° (c = 5,36 bis 7,13)	—
Tributyrylester:	— 146° (c = 931)	— 158° (c = 7,25)	—
Hydroshikiminsäure p = 16,515:	—	—	—18,2°
Dibromshikiminsäure c = 14,2:	—	—	—58°
Bromlacton c = 8	—	—	+ 22°
Dioxyhydroshikiminsäure:	—	—	inaktiv.

Auf die spezifische Drehung der Shikiminsäure haben die Basen nur einen geringen Einfluss; dagegen zeigen Lösungen in Essigsäure und namentlich in 50 % H_2SO_4 eine gesteigerte Rotation, während tellurige Säure sie herabdrückt, selenige Säure aber unverändert lässt (*Eykman,* B. XXIV, 1280).

...ole und Derivate.

...se,

...- oder Pectinzucker:

...CH_2OH

...IV, 2686.)

...hendem arabischem Gummi mit
...8; VI, 612; *Kiliani,* B. XIII,
...(*Sachsse,* phytoch. Unters. p. 69;
...X, 3030.)

...m Arabonsäure (s. u.), bei der
...on mit Salpetersäure l-Trioxy-
...ddition l-Mannonsäure (s. d.)

...äuren: *Conrad* und *Guthzeit*

...*ann,* B. XVII, 2239), 158—160°
...).

...sser, c = 10. $(\alpha)j = + 118^0$

...g (*Scheibler,* B. VI, 614).
...*ësson,* B. XIV, 1272).
...*heibler,* B. XVII, 1731; — in
... Kochhitze gelöst).
...*ppmann,* B. XVII, 2239.)
...*nrad-Guthzeit).*

...von der Temperatur, und zwar
...nger (*Tollens,* A. 257, 174); die

Anfangsdrehung kann die Enddrehung um $^3/_2$ übertreffen; so gab für Wasser $\begin{matrix} c = 9{,}7295 \\ t = 20^\circ \end{matrix}$ eine Anfangsdrehung $(\alpha)_D = + 156{,}65^\circ$, welche nach etwa 15 Minuten auf $+ 133^\circ$, nach weiteren 15 Minuten auf $+ 114^\circ$, nach 50 Minuten auf $+ 108^\circ$, nach einer Stunde auf $+ 105^\circ$, sank um endlich $1^1/_2$ Stunden nach dem Aufgiessen des Wassers konstant $(\alpha)_D = + 104{,}55^\circ$ zu geben (*Parcus* und *Tollens*, A. 257, 174).

Die konstante Enddrehung kann nach wenigen Minuten erreicht werden durch Lösen des Zuckers in 0,1 pCt. wässerigem Ammoniak (*Schulze* und *Tollens*, A. 271, 53). —

Das Phenyl-Arabinosazon (Fp. 159—160°) zeigt in alkoholischer Lösung keine wahrnehmbare Drehung (*Fischer*, B. XXIII, 385. Anm.), es ist rechtsdrehend: $(\alpha)_D =$ ca $+ 19^\circ$, die Drehung verschwindet jedoch allmälig (*Allen* und *Tollens*, A. 260, 301).

Das aus dem Osazon dargestellte **Arabinoson** zeigt schwache Rechtsdrehung (*Fischer*, B. XXIV, 1840, Anmerk.)

Arabonsäure,
Tetroxyvaleriansäure:

$$CH_2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-COOH$$

(*Fischer* und *Piloty*, B. XXIV, 4215). Entsteht bei der Oxydation der Arabinose mit Brom (*Kiliani*, B. XIX, 3031, XXI, 3007; — *Bauer*, J. pr. 30, 379).

Sie wandelt sich beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin um in Ribonsäure (s. u.).

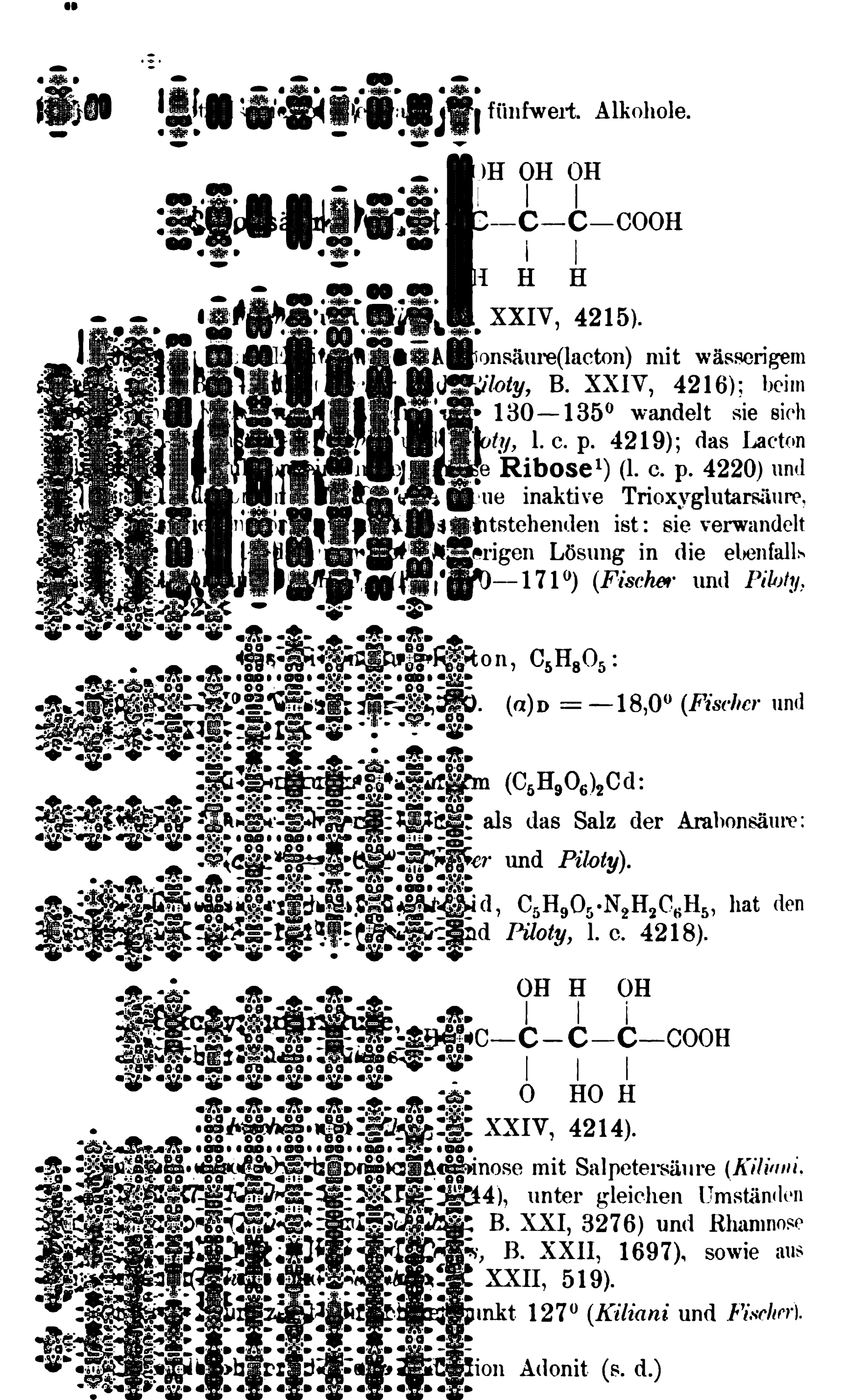
Arabonsäure. Lacton, $C_5H_8O_5$.

Fp. 89° (*Bauer*, J. pr. 34, 49), 95—98° (*Fischer* und *Piloty*, B. XXIV, 4219).

Wasser. $(\alpha)_D = - 67{,}4^\circ$ (*Bauer*).
$(\alpha)_D = - 45{,}86^\circ$ (*Allen* und *Tollens*, A. 260, 312; anfangs ist $(\alpha)_D$ geringer).
$\begin{matrix} p = 9{,}45 \\ t = 20^\circ \end{matrix}$. $(\alpha)_D = - 73{,}9^\circ$ (*Fischer* und *Piloty*, l. c.)

Arabonsaures Strontium: Wasser, $c = 4{,}3525$. $(\alpha)_D = + 1{,}96^\circ$ (*Allen* und *Tollens*, l. c.).

Das Arabonsäurephenylhydrazid, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$, hat Fp. 215° (*Fischer* und *Piloty*, B. XXIII, 2627).



fünfwert. Alkohole.

OH OH OH
C—C—C—COOH
H H H

XXIV, 4215).

onsäure(lacton) mit wässerigem *Piloty*, B. XXIV, 4216); beim 130—135° wandelt sie sich *oty*, l. c. p. 4219); das Lacton e **Ribose**[1]) (l. c. p. 4220) und ue inaktive Trioxyglutarsäure, ntstehenden ist: sie verwandelt rigen Lösung in die ebenfalls 0—171°) (*Fischer* und *Piloty*,

ton, $C_5H_8O_5$:

$(\alpha)_D = -18{,}0°$ (*Fischer* und

m $(C_5H_9O_6)_2Cd$:

als das Salz der Arabonsäure:

er und *Piloty*).

id, $C_5H_9O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$, hat den nd *Piloty*, l. c. 4218).

OH H OH
C—C—C—C—COOH
O HO H

XXIV, 4214).

inose mit Salpetersäure (*Kiliani*, 4), unter gleichen Umständen B. XXI, 3276) und Rhamnose s, B. XXII, 1697), sowie aus XXII, 519).

unkt 127° (*Kiliani* und *Fischer*).

ion Adonit (s. d.)

Wasser: $p = 9{,}59$, $t = 20^0$. $(\alpha)_D = -22{,}7^0$ (*Fischer*, B. XXIV, 1845).

Das Kalisalz krystallisiert wasserfrei: $C_5H_6O_7K_2$; Krystallform s. *Kiliani*, l. c. und *Will* und *Peters* l. c.; es ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend: $p = 3$ bis 30, $t = 13$ bis 19^0;

	Kalisalz aus Rhamnose:			Kalisalz aus Arabinose:
	I.	II.	III.	IV.
$(\alpha)_D =$	$+9{,}35^0$	$+9{,}50^0$	$+9{,}58^0$ (ca. 30%)	$+9{,}13^0$ (ca. 4%)

(*Will-Peters*, B. XXII, 1699).

Arabit, $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$.

(Stereochem. Formel: *Fischer*, B. XXVI, 636).

Entsteht aus der Arabinose durch Reduktion mit Natriumamalgam (*Kiliani*, B. XX, 1233).

Fp. 102^0. Giebt in 10 pCt. wässeriger Lösung keine Drehung (*Kiliani*), dreht jedoch bei Gegenwart von Borax deutlich nach links (*Fischer* und *Stahel*, B. XXIV, 538).

d-Arabinose, $CH_2OH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CHO$.

Entsteht beim Abbau des Traubenzuckers, — bei der Behandlung des Glucosoxims mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Blausäure und der Acetylgruppen (*A. Wohl*, B. XXVI, 730).

Linksdrehend. Wasser: $p = 10$. $t = 20^0$. $(\alpha)_D = -104{,}1^0$ (*Wohl*, B. XXVI, 740).

Krystallform identisch mit der der l-Arabinose (*Traube*, B. XXVI, 741).

Osazon: Fp. $159-160^0$ (*Wohl*, B. XXVI, 735).

Bei dem Abbau der Arabinose entsteht eine Tetrose (*Wohl*, B. XXVI, 744).

i-Arabinose:

Entsteht durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Links-Arabinose (*Wohl*, B. XXVI, 742).

Krystallform: *Traube* B. XXVI, 743).

i-Arabinosazon, $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$:

Fp. 162° (*Wohl*, B. XXVI, 742, cf. B. XXVI, 637).

Isodulcit, **Rhamnose**, Rhamnodulcit, Quercitrinzucker:

$CH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot CHO + H_2O$ (*Fischer-Tafel*, B. XXI, 2173).

Gewonnen aus dem Pflanzenreich. Geht durch Oxydation mit Brom über in Isodulcitonsäure (s. u.), durch Salpetersäure in l-Trioxyglutarsäure (s. d.), durch Reduktion in Rhamnit (s. d.), durch Blausäureaddition in Rhamnohexonsäure (s. d.).

Beim Trocknen bei 110° verliert der Isodulcit die eine Molekel Wasser und wird amorph. (*Will*, B. XX, 1187).

Fp. 92—93°. Galt anfangs für optisch inaktiv. (*Rigaud*, A. 90, 296.) Ist in Wasser rechtsdrehend, in alkoholischen Lösungen linksdrehend; zeigt «Halbrotation» (*Tollens* und *Bexelius*, A. 257, 171 Anm.).

Wasser: c = 26,04 } $(\alpha)_D = +8{,}07°$.
t = 17°.

$(\alpha)_D = +9{,}4°$. (*Ráyman-Kruis*, Bl. [2] 48, 634).

c = 9,42. $(\alpha)_D = +8{,}2°$ (*Will*, B. XX, 1188).

c = 5 bis 45. $(\alpha)_D = +8{,}48°$ bis 8,65° (*Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 64), also ist Konzentration ohne Einfluss.

Die Lösung der wasserfreien Rhamnose in Aethylalkohol ist linksdrehend (*Ráyman* und *Kruis*, l. c.), desgleichen die krystallisierte ($C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$) in Methylalkohol, Aethyl-, Isobutyl- und Amylalkohol und zwar ist rund

$(\alpha)_D = -10°$ (*Ráyman*, B. XX, 2050).

Zur Erklärung dieser Umkehr der Drehungsrichtung nimmt *Ráyman* an, dass in wässerigen Lösungen die Rhamnose als $C_5H_{11}O_4 \cdot CH\langle^{OH}_{OH}$ existiere, welches Hydrat die Rechtsdrehung besitze; «löst man diese Zuckerart in Alkohol, so bildet sich teilweise $C_5H_{11}O_4 \cdot CH\langle^{OC_2H_5}_{OH}$, ein Alkoholat, welches eine neue asymmetrische Gruppe enthält.... Bei unserer Zuckerart wirken nun diese Alkoholradikale störend entgegen der Rotation der ursprünglichen Molekel.» Zusatz von Wasser bewirkt einen Rückgang der Linksdrehung. (*Ráyman*, B. XXI, 2049 ff.)

Ueber die «Halbrotation oder Wenigerdrehung» geben *Tollens* und *Schnelle* (A. 271, 62) an, dass für Wasser und

$C_6H_{12}O_5 \cdot H_2O$; nach 5½ Min. $(\alpha)_D = -3{,}11°$, nach 9½ Min. $(\alpha)_D = \pm 0{,}0°$,
t = 20°; nach 66 Min. $(\alpha)_D = +8{,}56°$ ist, welcher Wert nahezu

konstant ist bis zu p = 40; der Temperatureinfluss von t = 6° bis 20° wird wiedergegeben durch $(\alpha)_D = 9{,}18 - 0{,}035\,t$, also mit Erhöhung von t sinkt $(\alpha)_D$.

Die «Wenigerdrehung» kann beseitigt, bezw. der konstante Endwert schon nach wenigen Minuten erreicht werden, wenn statt Wasser 0,1 pCt. wässeriges Ammoniak zur Lösung benutzt wird (*Schulze* und *Tollens*, A. 271, 53).

Als Ursache der veränderlichen Drehung der Rhamnose sieht *Jacobi* (A. 272, 175—178) analog *Ráyman* die Bildung von Hydraten und Alkoholaten, er giebt folgende Zahlen für $(\alpha)_D$ des auf $C_6H_{12}O_5$ berechneten Zuckers:

t = 20°. p =	krystallisierte Rhamnose $C_6H_{12}O_5+H_2O$;		amorphe, wasserfreie Rhamnose $C_6H_{12}O_5$,	
	gelöst in		gelöst in	
	Wasser	Alkohol	Wasser	Alkohol
Anfangsdreh.:	—5,6°	—12,6°	+ 8,7°	+ 3,4°
Enddrehung:	+ 9,2°	— 10,0°	+ 8,7	—9,0°

Die wasserfreie Rhamnose zeigt demnach in Wasser keine veränderliche Drehung.

Rhamnosephenylhydrazon:

Fp. 159°. (B. XX, 2575); ist rechtsdrehend (*Fischer*, B. XX, 2569). $(\alpha)_D^{20} = +54{,}2°$, wobei keine Birotation zu beobachten war (*Jacobi*, A. 272, 174).

Rhamnoseoxim, $C_6H_{12}O_4$: NOH.

Fp. 127—128° (*Jacobi*).

Wasser. c = 9,863.
t = 20°.

Anfangsdrehung etwa halb so gross, als die nach 20 Stunden sich einstellende konstante Enddrehung $(\alpha)_D = +13{,}7$ bis 13,5° (*Jacobi*, B. XXIV, 698).

Rhamnonsäure, Isodulcitonsäure, Rhamnosonsäure, $CH_3\cdot(CHOH)_4\cdot COOH$.

Sie entsteht durch Oxydation von Isodulcit mit Brom und Wasser (*Will-Peters*, B. XXI, 1813; *Ráyman*, B. XXI, 2046).

Existiert nur als Lakton: Rhamnonsäurelakton, Rhamnosesaccharin (*Ráyman*): $C_6H_{10}O_5$, das isomer und sehr ähnlich den Saccharinen, jedoch krystallographisch verschieden ist (B. XXII, 1697).

fünfwert. Alkohole.

(*Ráyman*), 150—151° *Schnelle*
eriger Lösung linksdrehend:

. (*Ráyman*, l. c.)
Konzentration und Temperatur

ch dem Lösen $(\alpha)_D = -38{,}68^0$.
zurückging (*Schnelle* und *Tollens*.
ng von rhamnonsaurem Barium
Schnelle und *Tollens* (B. XXIII,

hrem Strontiumsalz freigemacht)
°, nach $3^1/_2$ Stunden 29,28°,
der freien Säure in das Lacton
3).

$OH)_4CH_2OH$.

Reduktion. (*Fischer* und *Piloty*.

$)_D = +10{,}7^0$ (*Fischer* u. *Piloty*).

II, 3103.

$H_{12}O_5$.

nther und *Tollens*, A. 271, 86;

Multirotation:

Min. = —111,8°,
—76,8° (*Günther* und *Tollens*).

OH H
C—C—COH
H OH

6; XXIV, 537).

lzgummi (*Koch*, B. XX, R. 145;
us Maiskolben (*Stone* und *Lotz*,

B. XXIV, 1657), Quittenschleim und Luffa (*Schulze* und *Tollens*, A. 271, 60).

Sie giebt bei der Reduktion Xylit (s. u.); bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht i-Trioxyglutarsäure vom Fp. 152° (*Fischer*, B. XXIV; 1844, 4224), mit Brom Xylonsäure (s. u.), durch Blausäureanlagerung l-Gulonsäure (Xylosecarbonsäure).

Fp. 140° (*Bertrand* Bl. [3] 7, 500), 144—145° (*Koch*, *Wheeler-Tollens*), 153—154°, (*Hébert*, C. r. 110, 968). Molekulargewicht M = 154·1 (theoret. 150) s. *Wheeler-Tollens*, l. c.

In wässeriger Lösung rechtsdrehend und zeigt Multirotation (*Koch*, l. c.).

Wasser: $(\alpha)_D = + 20{,}2^0$, 21,0° und 23,4° als Endwert,
„ = + 38,80° als Anfangswert (*Koch*).
„ = + 19,7° bis 19,4° (*Stone* und *Lotz*) } konstante
c = ca 10. $(\alpha)_D = + 19{,}39^0$ „ 18,65° (*Wheeler* u. *Tollens*) } Drehung.
„ = + 19,05° „ 19,3° (*Allen* und *Tollens*, A. 260, 295 f.)
„ = + 18,63° (*Hébert*, C. r. 110, 969).
c = ca 10. $(\alpha)_D = + 19^0 4'$ (*Bertrand*, l. c.).

Die Aenderungen der Drehung mit dem Prozentgehalt an Xylose werden von *Schulze* und *Tollens* (A. 271, 44 ff.) folgendermassen ausgedrückt:

bis zu 34,3 pCt.: $(\alpha)_D = 18{,}095 + 0{,}06986\ p$.
mehr als 33,3 „ „ $= 23{,}089 - 0{,}1827\ p + 0{,}00312\ p^2$;

zwischen 15—20° findet keine Beeinflussung der Werte durch Temperaturänderung statt, dagegen oberhalb 20° tritt mit zunehmender Temperatur auch eine Zunahme der spezifischen Drehung auf.

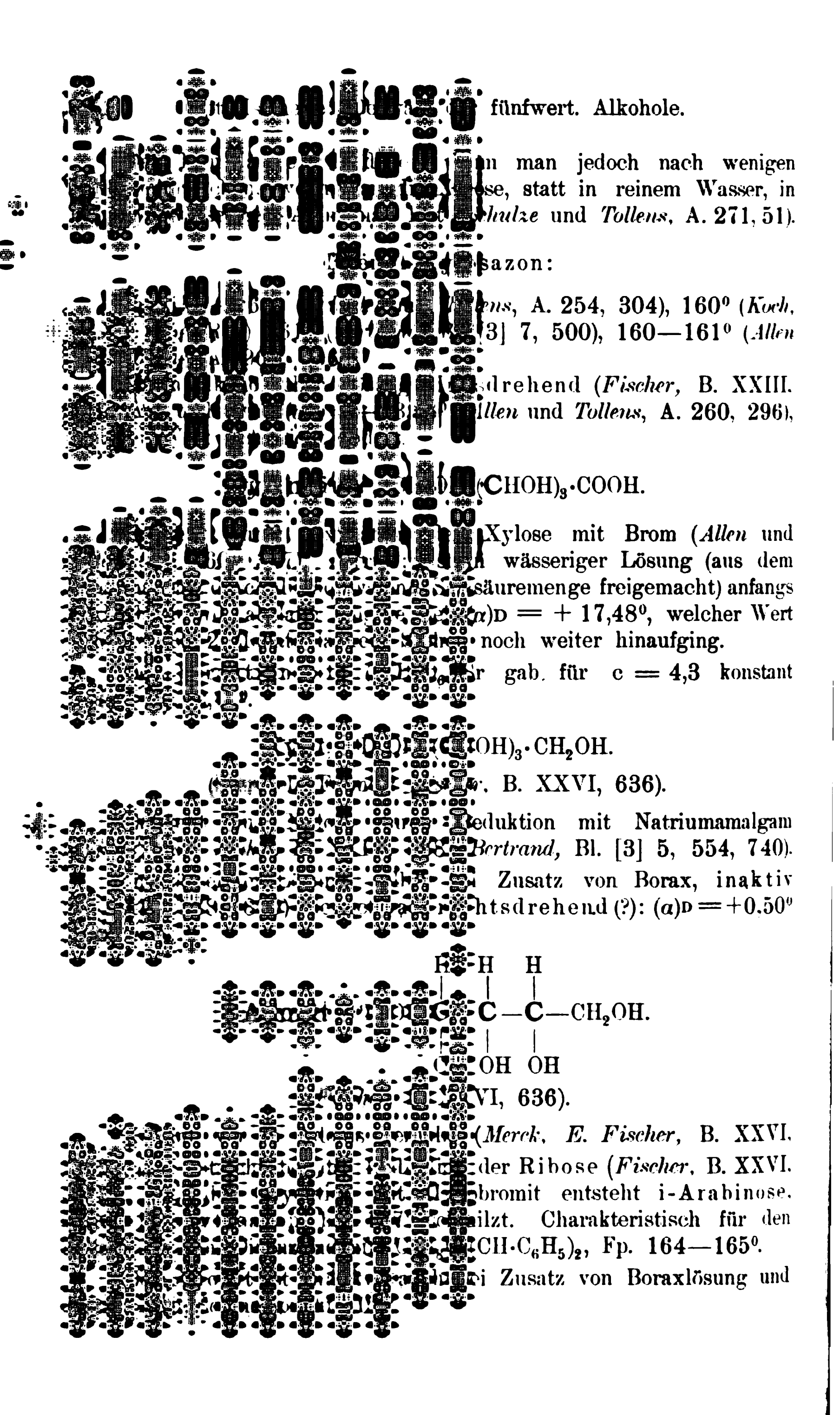
Ueber die Grösse der Anfangsdrehung geben *Wheeler* und *Tollens* an, dass für Wasser,

c = 10, 236, gleich nach dem Lösen $(\alpha)_D = + 85{,}86^0$, dagegen
nach 16 Stunden „ $= + 18{,}59^0$;

weitere Beiträge von *Parcus* und *Tollens* (A. 257, 175):

c = 11,07.	Nach $4^1/_2$ Min.	10 Min.	20 Min.	40 Min.	60 Min.
$(\alpha)_D =$	+ 78,61°	+ 62,99°	+ 45,17°	+ 29,54°	+ 23,29°
	2 Std.	$2^1/_2$ Std.	24 Std.		
	+ 19,54°	+ 19,22°	+ 19,22°.		

Xylose zeigt demnach die stärkste, bis jetzt beobachtete Multirotation: das Verhältnis zwischen Anfangs- und Enddrehung ist grösser als 4 : 1. Vergl. auch *Stone* und *Test* (Am. Soc. XV, 197. 1893), welche zu denselben Resultaten wie *Tollens* gelangten.



fünfwert. Alkohole.

n man jedoch nach wenigen
se, statt in reinem Wasser, in
hulze und *Tollens*, A. 271, 51).

azon:

ns, A. 254, 304), 160° (*Koch*,
3] 7, 500), 160—161° (*Allen*

drehend (*Fischer*, B. XXIII.
llen und *Tollens*, A. 260, 296),

$CHOH)_3 \cdot COOH$.

Xylose mit Brom (*Allen* und
wässeriger Lösung (aus dem
säuremenge freigemacht) anfangs
$\alpha)_D = + 17{,}48^0$, welcher Wert
noch weiter hinaufging.
r gab. für $c = 4{,}3$ konstant

$OH)_3 \cdot CH_2OH$.
. B. XXVI, 636).
eduktion mit Natriumamalgam
Bertrand, Bl. [3] 5, 554, 740).
Zusatz von Borax, inaktiv
htsdrehend (?): $(\alpha)_D = +0.50^0$

$C—C—CH_2OH$ (H H / OH OH)

VI, 636).
(*Merck*, *E. Fischer*, B. XXVI.
der Ribose (*Fischer*, B. XXVI.
bromit entsteht i-Arabinose.
ilzt. Charakteristisch für den
$CH \cdot C_6H_5)_2$, Fp. 164—165°.
i Zusatz von Boraxlösung und

Saccharinsäure *Péligot's* (C. r. 89, 918; 90, 1141):

$$\begin{array}{cccc} & & & CH_3 \\ & & & | \\ CH_2- & CH- & CH- & C-OH \\ | & | & | & | \\ OH & OH & OH & COOH \end{array}$$

(*Kiliani,* A. 218, 373).

Entsteht beim Kochen von Glucose, Lävulose mit Kalk (*Péligot, Kiliani*).

Die Saccharinsäure geht mit Leichtigkeit in das Lacton (Saccharin) über.

$$\text{Saccharin: } \begin{array}{cccc} & & H & CH_3 \\ & & | & | \\ CH_2- & CH- & C- & COH, \\ | & \diagdown & | & | \\ OH & & OH & CO \\ & & O & \end{array}$$

δ-Lakton oder vielleicht ein γ-Lacton (*Kiliani*, l. c.).

Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Saccharon (s. u.)

Fp. 160—161° (*Scheibler,* B. XIII, 2214, 3320); Krystallform: Des Cloiseaux (Bl. [2] 35, 439); elektrische Leitfähigkeit: *Walden* (XXIV, 2028).

Das Saccharin ist rechtsdrehend:

Wasser: $(\alpha)_D = +93{,}5^0$ (*Péligot*).

c = 12,077. t = 17,5°. $(\alpha)_D = +93{,}8^0$ (*Scheibler*).

$(\alpha)_D = +93{,}05^0$ bis $93{,}12^0$ (*Hermann* und *Tollens*, B. XV, 1334).

Es zeigt Multirotation (*Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 66):

Wasser. c = 10,4. Nach 8 Minuten $(\alpha)_D = +94{,}2^0$,
t = 20°. Nach 11 Tagen $(\alpha)_D = +88{,}7^0$; ausserdem nimmt die spezifische Drehung mit steigender Temperatur ab.

Saccharinsaures Natrium: $(\alpha)_D = -17{,}2^0$ (*Scheibler,* B. XIII, 2216).

Saccharinsaures Calcium: $(\alpha)_D = -5{,}7^0$ (*Scheibler,* l. c.).

Saccharonsäure, $\begin{array}{cccc} & & & CH_3 \\ & & & | \\ HOOC- & CH- & CH- & C-COOH \\ & | & | & | \\ & OH & OH & OH \end{array}$

(*Kiliani,* A. 218, 371).

Durch Oxydation des Saccharins mit Salpetersäure entsteht die

aron), welche mit alkalischen
iliani, l. c. und B. XV, 2957).
ist eine einbasische Säure, hat
B. XV, 2958) und ist links-
— 6,1° (*Kiliani*, B. XV, 2959).

H H H
| | |
C—C—C—CH_2OH. (?)
| |
OH OH

I, 641).
hydrat auf Maltose (*Dubrunfaut*.
p. 520 u. ff; Bl. 38, 512).
iliani, B. XVIII, 631). Verliert
el Wasser und giebt das lacton-

charin, $C_6H_{10}O_5$.

95° (*Cuisinier*); 92° (*Wehmer*.
rische Leitfähigkeit: (*Walden*
rechtsdrehend:

isinier).
61,9° (*Wehmer* und *Tollens*.
A. 243, 323).
hnelle und *Tollens*, A. 271, 66).
werden konnte.
)D auf + 73,5° (*Cuisinier*).
tron ist linksdrehend; Iso-
$CONHC_6H_5$, Fp. 165°) dagegen
37, 318).
CH—CH—CH_2—COOH
| | (?)
OH OH
645).
der Zersetzung des Milchzuckers
nd geht in wässeriger Lösung
asaccharin) über.

Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$:

Fp. 141—142°. (*Kiliani*, B. XVI, 2628); Krystallform: *Haushofer* (B. XVI, 2627): giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Trioxyadipinsäure (*Kiliani*, B. XVIII, 645). Ist in Wasser linksdrehend:

p = 1,1099. t = 14°. $(\alpha)_D$ = — 48,4° (*Kiliani*, B. XVI, 2627).

c = 10 bis 7. $(\alpha)_D$ = — 46,7 bis 46,96° (*Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 67). Zeigt keine Multirotation (*Schnelle* und *Tollens*).

Quercit: $C_6H_{12}O_5 = CH_2\langle{}^{CH(OH)—CH(OH)}_{CH(OH)—CH(OH)}\rangle CH(OH)$.

(*Kanonnikow*, J. r. G. XV, 460; *Prunier*, A. ch. [5] 15, 1; *Homann*, A. 190, 282).

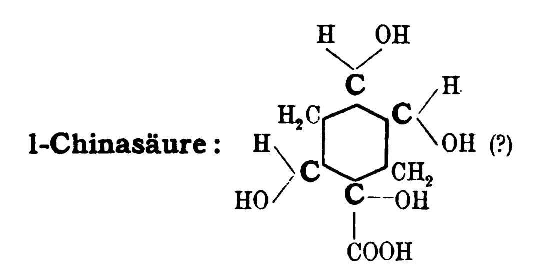
Aus den Eicheln gewonnen. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure neben Schleimsäure auch l-Trioxyglutarsäure (s. d.).

Fp. 225° (*Prunier*), 234° (*Böttinger*, B. XIV, 1598), (*Dessaignes*, A. 91, 104). Krystallform: *Senarmont* (J. 1857, 505).

Rechtsdrehend. Wasser, c = 1 bis 10. t = 16°. $(\alpha)_D$ = + 24,16° (*Prunier*, Bl. 28, 55; C. r. 85, 808), die Drehung ist unabhängig von der Temperatur. $(\alpha)_D$ = + 33,5° (*Berthelot*, Ch. organ. 2, 218).

---

l-Chinasäure:



Fp. 161,6° (*Hesse*, A. 114, 292). K = 0,028 (*Eykman*, B. XXIV, 1298). Krystallisiert wasserfrei (*Hesse*, A. 200, 232).
Lichtbrechung: *Kanonnikow*, J. r. G. XV, 112.

De Vry (Naturkundig Tydschrift van Nederl. Indie 21, 270) gab 1860 bekannt, dass die Chinasäure ein Drehungsvermögen von —46,5° besitzt; gleichzeitig konstatierte *Hesse* (A. 114, 292), dass die wässerige Lösung dieser Säure, wie ihres Calciumsalzes die Ebene des polarisierten Lichtes nach links ablenkt, — diese Wirkung ist bei der krystallisierten Säure dann am grössten, sobald die Auflösung in der Kälte stattgefunden hat, Erwärmen oder Kochen der Lösung hat einen mehr oder weniger grossen Verlust der Rotation zur Folge, während am kleinsten die Rotation bei der geschmolzen gewesenen Säure ist.

In der Folge nahm *Hesse* (A. 176, 124) seine Untersuchungen wieder auf und zwar mit folgenden Ergebnissen:

Säure in Wasser: t = 15°.

c:	(α)D:	
2	—44,09°	im Mittel (α)D = —43,90°.
6	—43,84°	
10	—43,75°.	

Mit zunehmender Konzentration tritt also eine geringe Abnahme der spezifischen Drehung ein. Nach längerem Stehen gaben die Lösungen etwas höhere Werte, so zeigte eine frisch bereitete Lösung (α)D = —43,9, nach 42 h: (α)D = —44,45, nach 48 h: (α)D = —44,50°. Eine wässerige Chinasäurelösung (c = 3) wurde 2 h auf 80° erwärmt und gab: (α)D = —44°, also ohne nennenswerte Veränderung der Rotation; eine Auflösung in 80 % Alkohol (c = 5) zeigte: (α)D = —39,2°; die Lösung in 1 Mol. Na_2O (c = 2) besass: (α)D = —47°.

Eykmann (B. XXIV, 1297) ermittelte folgende Daten:

Chinasäure in Wasser: t = 18°.

c:	(α)D
53,03	—43,9°
21,46	—43,8°
12,87	—43,8°
8,9	—43,8°

Oudemans jr. (R. IV, 166 ff.) studierte die wässerigen Lösungen sowohl der freien Säuren, wie ihrer Salze bei verschiedenen Konzentrationen:

1) Chinasäure. t = 16°:

c:	(α)D für $C_7H_{12}O_6 + H_2O$:	(α)D für $C_7H_{12}O_6$:
1,568	—41,6°	—45,5°
3,263	—41,7°	—45,6°
6,158	—42,8°	—45,7°
12,707	—42,8°	—45,7°

Aus dieser Tabelle folgt gerade die den *Hesse*'schen Angaben entgegengesetzte Erscheinung: mit zunehmender Konzentration Zunahme der spez. Drehung.

2) Chinasäure unter dem Einfluss von Alkalien:

Zahl der Molekeln Alkali auf 1 Molekel Säure.	p gr pro v cc:	v cc:	t⁰:	$(\alpha)_D$ auf $C_7H_{12}O_6K$:	$(\alpha)_D$ ber. auf $C_7H_{12}O_6$:
1 Mol. KOH	0,5782 gr	22 cc	16⁰C.	—40,6⁰	—48,6⁰
2 „ „	0,5754 „	„	„	—40,6⁰	—48,6⁰
3 „ „	1,9700 „	„	„	—41,5⁰	—49,7⁰
1 Mol. NaOH	0,5752 „	„	„	—42,9⁰	—48,9⁰
3 „ „	0,5771 „	„	„	—44,0⁰	—49,0⁰
1 Mol. NH_3	0,5757 „	„	„	—44,0⁰	—47,9⁰
3 „ „	0,5754 „	„	„	—44,9⁰	—48,9⁰
3 „ „	1,7694 „	„	„	—44,1⁰	—48,0⁰.

Wächst der Alkaligehalt über das neutrale Salz hinaus, so tritt keine wesentliche Aenderung in der spezifischen Drehung ein, — die drei neutralen Salze, untereinander verglichen, lassen erkennen, dass bei gleichen Aequivalenten am geringsten linksdrehend ist das Kalisalz, stärker schon das Natronsalz, welches seinerseits von dem neutralen Ammonsalz übertroffen wird.

3) Salze der Chinasäure:

	p gr pro v cc:	v cc:	t⁰:	$(\alpha)_D$ ber. auf wasserfr. Salz:	$(\alpha)_D$ ber. auf $C_7H_{12}O_6$:
$(C_7H_{11}O_6)_2Ba + 6H_2O$:	1,4899 gr	20 cc	17⁰C.	—34,6⁰	—46,8⁰
	4,9385 „	„	„	—35,8⁰	—48,3⁰
$(C_7H_{11}O_6)Sr + 10H_2O$:	0,7394 „	22 cc	16⁰C.	—37,9⁰	—46,3⁰
	2,1295 „	„	„	—40,3⁰	—49,2⁰
$(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$:	0,4763 „	20 cc	17⁰C.	—44,0⁰	—48,4⁰
	3,7400 „	22 cc	„	—47,4⁰	—52,2⁰
$(C_7H_{11}O_6)_2Mg + 6H_2O$:	0,9314 „	22 cc	17⁰C.	—45,3⁰	—47,9⁰
	3,4714 „	„	„	—48,1⁰	—50,9⁰
$(C_7H_{11}O_6)_2Zn$:	0,4656 „	20 cc	17⁰C.	—42,9⁰	—49,9⁰
	1,3336 „	„	„	—46,9⁰	—54,6⁰.

Es resultiert, dass

1) sämtliche Salze mit zunehmender Konzentration auch eine Zunahme der auf die wasserfreien Salze berechneten Drehung aufweisen;

2) beim Vergleich der Salze mit Ba, Sr, Ca und Mg diese Drehung um so grösser wird, je kleiner das Molekulargewicht des Erdalkalimetalles ist, und

3) die spezifische Drehung der Chinasäure unter dem Einfluss sämtlicher Alkalien (s. 2. und 3.) sich als nahezu gleich, doch grösser als in der freien Säure berechnet.

Oudemans (l. c.) stellt folgende Daten für die spezifische Rotation der Chinasäure ($C_7H_{12}O_6$) als Chinat auf:

$(\alpha)_D$:	K	Na	NH_4	Mg
	—48,8°	—48,9°	—47,9°	—47,8°

Ca	Sr	Ba	Zn	im Mittel:
—48,7°	—48,7°	—46,6°	—51,0°	—48,5°.

Zu ähnlichen Resultaten über das Verhalten des Drehungsvermögens der Chinasäure bei anwachsenden Natronmengen kam später auch *Th. Thomsen* (J. pr. [2] 35, 156):

Wasser. t = 20°.

	p. (auf $C_7H_{12}O_6$):	$(\alpha)_D$:
Chinasäure:	29,50	—44,09°
	19,74	—44,03°
	9,93	—43,64°.
Chinasäure + 1 NaOH:	38,62	—45,41°
	23,98	—45,52°
	11,19	—45,23°.
Chinasäure + 5 NaOH:	11,18	—48,64°
	8,37	—47,86°
	5,56	—46,66°.

Das neutrale chinasaure Natron zeigt also innerhalb (p = 11—38,6) weiter Konzentrationen einen konstanten Wert für die Drehung: fügt man zu demselben in den konzentrierten Lösungen sehr viel überschüssiges Alkali, so wird die Linksdrehung gesteigert, geht jedoch mit wachsender Verdünnung wieder zurück. Es sind diese Verhältnisse ähnlich den bei der Weinsäure und Aepfelsäure beobachteten.

i-Chinasäure.

l-Chinasäure geht beim Erhitzen auf 220—240° unter Wasserverlust in inaktives Chinid über, aus welchem beim Kochen mit Alkalien die inaktive Chinasäure erhalten werden kann. (*Eykman*, B. XXIV, 1297).

VI. Sechswertige Alkohole und Derivate.

---

d-Glucose, Glycose, Dextrose, Trauben-, Honig-, Stärke- oder Krümelzucker.

```
         H  H  OH H
         |  |  |  |
CH2OH—C—C—C—C—COH.
         |  |  |  |
        OH OH  H  OH
```

(*Fischer,* B. XXIV, 2685; cf. *Skraup,* M. X, 401; *Tollens,* B. XVI, 921, *Sorokin,* J. pr. [2] 37, 312).

Sie kommt vor im Pflanzen- und Tierreich, entsteht durch Inversion von Disacchariden mittelst Säuren, durch Hydratisierung der Kohlenhydrate $(C_6H_{10}O_5)x$, — synthetisch aus der d-Gluconsäure durch Reduktion (*Fischer,* B. XXIII, 804).

Durch Einwirkung von Salzsäure giebt sie Isomaltose, durch Reduktion geht sie über in d-Mannit und d-Sorbit, durch Oxydation mit Salpetersäure in d-Zuckersäure und d-Weinsäure, mit Brom in d-Gluconsäure, durch Blausäureadditionen entstehen die Dextrose-(Glucose-)carbonsäuren oder Glucoheptonsäuren, beim Erwärmen mit Natronlauge i-Milchsäure, mit Kalkmilch d-Saccharinsäure.

Krystallisiert 1) mit $1 H_2O$, 2) wasserfrei aus sehr konzentrierten wässerigen Lösungen bei 30—35°, oder aus absolutem Aethylalkohol, oder Methylalkohol; der wasserfreie Zucker giebt, in Wasser gelöst, bei raschem Verdunsten wieder wasserfreien Traubenzucker (*Soxhlet, Skraup,* M. X, 405). Das Hydrat schmilzt bei 80—86°, die wasserfreie Glucose jedoch bei 140—146° (*Fischer,* B. XXIII, 804), 144° (*Hesse,* A. 176, 106), lufttrocken bei 140°, über Schwefelsäure getrocknet bei 144°,

bei 111° getrocknet: 146° (*Schmidt*, A. 119, 98). Krystallform: *Brezina*, J. pr. [2] 21, 248; *Becke*, M. X, 232.

Der Traubenzucker ist in wässerigen Lösungen rechtsdrehend (*Biot*, A. ch. [2] 4, 90); das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Konzentration erheblich zu, ist jedoch nur wenig ahhängig von der Temperatur (18 bis 80°), dagegen stark abhängig von der Zeitdauer, indem frisch bereitete Lösungen des Glucosehydrats ein doppelt so grosses Rotationsvermögen besitzen, das allmälig auf den Endwert $(\alpha)j = +53{,}2°$ herabsinkt (*Dubrunfaut*, C. r. 23, 42; A. ch. [2] 18, 99; C. r. 42, 228; *Pasteur*, A. ch. [2] 31, 95). Wurde der Traubenzucker durch Schmelzen entwässert, also in nicht krystallinischem Zustand untersucht, so ist das Rotationsvermögen auch der frisch bereiteten Lösung gleich dem endlichen konstanten Wert; der erstere Zucker heisst Glucose «birotatoire» und die doppelte Anfangsdrehung $(\alpha)j = +106{,}4°$ hält sich in Methylalkohol länger als in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur genügen für die letzteren Lösungen 24 h, bei Siedehitze einige Minuten, um die konstante Drehung zu erreichen (*Dubrunfaut*, l. c.). Diese Abnahme der Drehung erfolgt sehr langsam bei 0°, durch Erhitzen nach 2 Minuten, — Zusatz von Säuren beschleunigt dieselbe (*Erdmann*, J. 1855, 671 V; *Hesse*, A. 176, 105). «Birotation» besitzen die Lösungen nicht allein des Glucosehydrats, sondern auch der aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle des wasserfreien Traubenzuckers (*O. Schmidt*, Dissertation, Göttingen, 1861), ebenfalls auch des ohne Schmelzung (durch Erhitzen auf 60—80°) entwässerten Traubenzuckers (*Dubrunfaut*), sowie des Traubenzucker-Chlornatriums (*Pasteur*, A. ch. [3] 31, 95). In stark alkoholischer Lösung behält jedoch die Glucose ihre doppelt so grosse (Anfangs-) Drehung ohne Rückgang (*Horsin-Déon*, Bl. [2] 32, 123); in verdünntem Alkohol tritt die Erscheinung der wässerigen Lösungen ein, nur dass die Drehungsabnahme verzögert wird (*Hesse*, A. 176, 106).

Die Anfangsdrehung wird vermindert durch Alkalien (*Jodin*, C. r. 58, 613); gleichartig wirken in konzentrierten Lösungen auch andere inaktive Substanzen, wie Harnstoff, Ammoniumcarbonat und einige Phosphate (*Pribram*, M. IX, 395), ohne Einfluss sind dieselben jedoch in sehr verdünnten Lösungen (*Wender*, B. XXIV, 2203); auch Bleiessig wirkt vermindernd (*Maguaire*, Journ. Pharm. Chim. [5] 18, 197); Birotation wird aufgehoben durch 0,1 % Ammoniaklösung (*Schulze* und *Tollens*, A. 271, 51). Dagegen ruft Zusatz von Aceton zu den wässerigen Lösungen der krystallinischen Glucose die umgekehrte Erscheinung hervor, indem die durch Stehenlassen konstantdrehenden Lösungen ($c = 15{,}68$) bei gesteigertem Acetonzusatz ein regelmässiges Ansteigen des Wertes für $(\alpha)_D$ ergeben (*Pribram*, B. XXI, 2601), das sich durch folgende Formel wiedergeben lässt, wenn α_D den direkt

abgelesenen Drehungswinkel der Flüssigkeit und ihren Prozentgehalt an Aceton (nicht über 50, bei c = 15,68 wasserfreier Glucose) bedeuten:

$$\alpha_D = 16,587 + 0,026x;$$

mit längerer Versuchsdauer tritt ein langsames weiteres Ansteigen der Drehung auf. *(Pribram.)*

Ueber die Werte für die Enddrehung der Glucose liegen ausser den schon zitierten Untersuchungen noch weitere wertvolle Angaben vor von *Schmidt* (A. 119, 95 ff), *Hesse* (A. 176, 102 ff), der Dextrosen verschiedener Provenienzen studierte, die umfangreichsten wohl von *Tollens*, (B. IX, 1531; namentlich B. XVII, 2234 ff), welcher (für Wasser, t=ca. 20°, p=1 bis 100) die beiden folgenden Gleichungen aufstellte: für die Glucose $C_6H_{12}O_6$:

$$(\alpha)_D = 52,50^0 + 0,018796p + 0,00051683p^2;$$

für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$:

$$(\alpha)_D = 47,73^0 + 0,015534p + 0,0003883p^2.$$

Hiernach ist die spezifische Drehung einer 100prozentigen Lösung von Dextrose, d. h. der wasserfreien Substanz, $(\alpha)_D = +59,508^0$, die Rotation sehr verdünnter Lösungen am geringsten, und zwar graphisch ausgedrückt ergeben sich parabolische, zuerst wenig, dann aber mehr ansteigende Kurven.

Eine Abnahme der (konstanten) Rotation der Glycoselösungen durch **Erwärmen** tritt nicht ein, vielmehr erweist sich die Drehung konstant von 0—100°. (*v. Lippmann*, B. XIII, 1815). «Ueber Birotationsrückgang der Glucose»: *Urech*, B. XVII, 1547.

Daten zur Ermittelung des Gehalts an Traubenzucker: *Landolt* (opt. Drehungsvermögen, p. 182); *Wender* (B. XXIV, 2202); *Tollens* (Ladenburg's Handwörterbuch, VI, p. 53); *Landolt* (B. XXI, 199).

Das Verhältnis zwischen Anfangs- und Enddrehung der Glucose, welches der Entdecker dieser Erscheinung, *Dubrunfaut* (l. c.), wie 2 : 1 fand, haben *Urech* (B. XVII, 1548) für Wasser und c = 3,02 bis 16,92, t = 1° bis 14°, — zu 2,19 (resp. 2.07): 1, *Parcus* und *Tollens* (A. 257, 164) für c = 5,53 bis 9,1 und t = 20°, — wie 1,98 (resp. 200): 1 ermittelt.

Ursache der «Birotation».

Zur Erklärung des optischen Verhaltens der Weinsäure hatte schon *Biot* (Mém. de l' Acad. 15 [1838]) die zwei Annahmen ventiliert, dass die Säure entweder mit dem Wasser proportional der Wassermenge Hydrate bilde, oder dass sie zu komplizierten Molekeln (Doppelmolekeln) zusammentrete, die mit zunehmendem Wassergehalt zerfallen.

Zur Erklärung der «Birotation» des Traubenzuckers sind von den verschiedenen Forschern, mit unverkennbarer Anlehnung an diese *Biot*'sche Anschauungsweise, folgende Möglichkeiten herangezogen worden. *Erdmann* (J. 1855, 672) erörterte erstens die Frage, ob der Traubenzucker sich als krystallwasserhaltiges Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ lösen und die Verminderung der Drehung alsdann durch Austritt des Krystallwassers verursacht worden sein könnte, — er glaubt jedoch, diese Annahme nicht aufrecht halten zu dürfen; dagegen findet er als wahrscheinlicher, dass — zweitens — die den Traubenzucker zusammensetzenden Atome je nach der Menge der gebundenen Wärme sich zu krystallinischem oder amorphem Zucker zusammenlagern könnten, welch letzterer eine geringere Drehung besitze und aus dem ersteren, gleich wie beim Schmelzen, auch in wässeriger Lösung entstände; für diese letztere Erklärungsweise sprach sich darauf auch *Pasteur* (C. r. 42, 347) aus; dagegen bevorzugte *Béchamp* (C. r. 42, 640) die erstere Erklärungsweise, wonach die Drehungsabnahme auf dem Krystallwasserverlust beruhen sollte. *Dubrunfaut* (C. r. 42, 739) machte geltend, dass nur dann der Wasserverlust eine Verminderung der Drehung nach sich ziehe, wenn daneben noch eine Schmelzung des Zuckers stattgefunden hätte, da ja die Glucose durch vorsichtiges Erhitzen entwässert werden könnte ohne zu schmelzen, ein solcher wasserfreier Zucker aber trotzdem das höhere, mit der Zeit abnehmende Drehvermögen zeige, — er schloss, dass in wässeriger Lösung dieselbe Umwandlung mit der Glucose sich vollziehe, wie beim Schmelzen.

Béchamp (C. r. 42, 896) modifizierte daraufhin seine Anschauung, indem er annahm, dass der wasserfreie Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ in zwei verschiedenen Modifikationen existiere, einer bei 100° leicht schmelzenden, welche das geringere und konstante Drehvermögen besitze und in Wasser ohne Krystallwasserverbindung sich löse, und der anderen bei 100° noch nicht schmelzenden, die in Wasser unter Aufnahme von 1 Mol. H_2O sich löse, daher das höhere Anfangsdrehvermögen aufweise, mit der Zeit jedoch unter Wasserverlust und Abnahme der Drehung in die erstere übergehe.

Landolt (Opt. Drehungsvermögen, p. 58) ist der Meinung, dass die hohe Anfangsrotation vielleicht dadurch bewirkt werde, «dass nach dem Lösen der Krystalle anfänglich noch Molekülgruppen von aktivem Bau (Krystallmolekeln) in der Flüssigkeit sich befinden, und so zu der Wirkung der Einzelmolekeln auch noch die Krystalldrehung hinzukommt. Die Krystallmolekeln zerfallen aber allmälig und es bleibt schliesslich die konstante molekulare Rotation übrig».

Pribram (M. IX, 401) adoptiert ebenfalls diese Vorstellung und findet sie gestützt durch das umgekehrte Verhalten acetonhaltiger (s. o.)

Traubenzuckerlösungen. Indessen scheint gerade diese Theorie am allerwenigsten wahrscheinlich zu sein, da direkte Molekulargewichtsbestimmungen der birotierenden und konstantdrehenden wässerigen Traubenzuckerlösungen keinerlei Aenderung und Unterschied inbezug auf die Molekulargrösse der gelösten Glucose haben erkennen lassen (*Arrhenius*, Ph. Ch. II, 500). Dagegen hat gerade die alte und verlassen gewesene Anschauung von der Hydratisierung des Traubenzuckers und der dadurch bewirkten Abnahme der Drehung neuerdings Fürsprache gefunden. *E. Fischer* (B. XXIII, 2626) kommt auf Grund des Verhaltens mancher Laktone — unter Säurebildung ihr Drehvermögen zu ändern — dazu, «dass auf dieselbe Art die sogenannte Birotation der Zuckerarten zu erklären ist; sie nehmen bei längerem Stehen in wässeriger Lösung Wasser auf und die wasserhaltigen Verbindungen besitzen dann ein anderes Drehungsvermögen, als die wasserfreien. Alle Beobachtungen sprechen z. B. dafür, dass der wasserfreie Traubenzucker sich in Wasser zunächst als $C_6H_{12}O_6$ löst und dann allmälig in den siebenwertigen Alkohol $C_6H_{14}O_7$ übergeht; mit der Beendigung dieses Prozesses wird das Drehungsvermögen erst konstant». *W. Ostwald* (Ph. Ch. IX, 233) vertritt dieselbe Anschauung, indem er auf Grund der Beobachtungen *Perkin*'s über die langsame Aenderung der magnetischen Drehung an wässerigen Lösungen von Acetaldehyd, wo eine Hydratisierung sicher stattfindet, den Uebergang des $>C=O$ der Glucose in $>C<^{OH}_{OH}$ annimmt.

Jacobi (A. 272, 170 ff.) fand — was mit dieser Erklärungsweise wenigstens im Einklang steht — dass der frisch gelöste wasserfreie Traubenzucker thatsächlich mit Phenylhydrazin schneller reagiert, als mit länger gestandener und in der Drehung zurückgegangener Lösung. Im übrigen gelten gegen diesen Erklärungsversuch die schon oben erörterten Gründe der älteren Forscher.

Pentacetylglucose, $C_6H_7(OC_2H_3O)_5O$ (*Erwig* und *Königs*, B. XXII, 1466).

Fp. 111—112°. In Chlorform stark rechtsdrehend (*Erwig* und *Königs*).

Ueber eine inaktive Pentacetylglucose, Fp. 134°: *Franchimont* (R. XI, 106).

Octacetyldiglucose, $O<^{C_6H_7(OC_2H_3O)_4O}_{C_6H_7(OC_2H_3O)_4O}$.

Fp. 134° (*Herzfeld*, B. XIII, 266; *Erwig* und *Königs*, B. XXII, 1466), 39 bis 40° (*Demole*, B. XII, 1936).

Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +54{,}62^0$ (*Demole*).
Benzol. c = 2,41. $(\alpha)_D = +22{,}50^0$ (*Herzfeld*, A. 220, 219).

Acetochlorhydrose, $C_6H_7O \cdot Cl(C_2H_3O_2)_4$.

$(\alpha)_D = +147^0$ (*Colley*, C. r. 70, 401).

Acetonitrose, $C_6H_7O \cdot (C_2H_3O_2)_4 \cdot NO_3$.

Fp. 145°. $(\alpha)_j = +159^0$ (*Colley*, C. r. 76, 436; J. 1873, 833).

Traubenzucker-Chlornatrium: $2C_6H_{12}O_6 + NaCl$.

Besitzt in wässeriger Lösung dieselbe Drehung, wie eine gleich konzentrierte Lösung von reiner Glucose (*Pasteur*, A. ch. [3] 31, 95). Ueber Aufsteigen in Papierstreifen und Diosmieren: *Fischer* und *Schmider* (A. 272, 165 ff).

Glucoseoxim, $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$.

Fp. 136—137° (*Jacobi*, B. XXIV, 697), 135° (*Wohl*, B. XXIV, 995).

Dreht nach links und zeigt Birotation (*Jacobi*, l. c.).

Wasser. p = 9,3674. t = 20°. $(\alpha)_D = -2{,}2^0$ als Endrehung nach 18 h, während die Anfangsdrehung mehr als das Doppelte betrug (*Jacobi*).

Glucoseanilid, $C_6H_{11}O_5 \cdot NHC_6H_5$. (*Sorokin*, J. r. G. XIX, 380; J. pr. [2] 37, 295).

Fp. 147°. In alkalischen Lösungen linksdrehend, und zwar:

Methylalkohol: p = 3 bis 5. $(\alpha)_D = -49{,}15^0$ bis $-48{,}32^0$,
Aethylalkohol: p = 3 bis 5. $(\alpha)_D = -44{,}15^0$ bis $-44{,}08^0$. } *Sorokin*, l. c.

Glucoseparatoluid, $C_6H_{11}O_5 \cdot NHC_6H_4CH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. (*Sorokin*, J. r. G., XX, 222; J. pr. [2] 37, 307).

Fp. 100°. In alkoholischen Lösungen linksdrehend, und zwar:

Methylalkoh.: p = 2,6 bis 7,88, $(\alpha)_D = -38{,}23^0$ bis $43{,}88^0$.
Aethylalkoh.: p = 6,66 $(\alpha)_D = -38{,}80^0$. } *Sorokin*, l. c.

Glucosephenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2HC_6H_5$:

Entsteht aus wasserfreier und wasserhaltiger Glucose und Phenylhydrazin mit und ohne Wasserzusatz (*Fischer*, B. XX, 824; *Skraup*, M. X, 406), und zwar stets in zwei Modifikationen (*Skraup*), der

häufigeren β-Modifikation vom Fp. 115—116° (*Skraup*), der selteneren α-Modifikation vom Fp. 144—145° (*Fischer*), 144—146° (*Skraup*); die Reaktion erfolgt unmittelbar nach dem Mischen (*Skraup*; cf. polarimetrische Verfolgung des Verlaufs: *Jacobi*, A. 272, 178), und zwar verläuft sie schneller bei der frischbereiteten Lösung des wasserfreien Traubenzuckers (in $2^1/_2$ h), als bei der vorher 24 Stunden stehen gelassenen Lösung (erst nach $5^1/_2$ h quantitativ beendet. *Jacobi*).

Die wässerige Lösung ist linksdrehend (*Fischer*, B. XX, 2569) und zwar ist in 10prozentiger Lösung:

Anfangsdrehung (nach 10 Min.) $(\alpha)_D^{20} = -15{,}3^0$.
Enddrehung (nach 12—15 Std.) $(\alpha)_D^{20} = -46{,}9^0$ (*Jacobi*, A. 272, 173).

Die wässerige Lösung des bei 113—115° schmelzenden β-Hydrazons mit obigem veränderlichen Drehungsvermögen gab beim Ausscheiden wiederum das unveränderte, ursprüngliche β-Hydrazon (*Jacobi*).

Phenylglucosazon: $CH_2(OH)(CHOH)_3—C—C$ / $C_6H_5NHN \quad NNHC_6H_5$.

Entsteht aus Dextrose, Lävulose, Mannose, Glucosamin, Isoglucosamin (*Fischer*, B. XX, 830; XVII, 579; XXII, 374).

Fp. 205°. Zeigt in Eisessiglösung Linksdrehung (*Fischer*, B. XXIII, 2119).

Glucoson, $CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot COH$.

Bildet sich aus dem Osazon durch starke Salzsäure (*Fischer*, B. XXI, 2631; XXII, 87). Amorph. Dreht in wässeriger Lösung schwach nach links (*Fischer*, B. XXII, 89), bei der Reduktion entsteht Lävulose (*Fischer*, B. XXII, 95).[1]

d-Gluconsäure,

Glyconsäure, Dextronsäure, Maltonsäure, Glycogensäure:

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH.$$

(Stereochemische Formel, vergl. *Fischer*, B. XXIV, 1840; B. XXIII, 2624).

Entsteht aus Dextrose, Dextrin, Maltose, Rohrzucker durch Oxydation mit Chlor oder Brom (*Kiliani*, B. XVII, 1298; *Herzfeld*, A. 220, 335—365), auch aus der d-Mannonäure durch Erhitzen mit Chinolin auf 150—155°, resp. 170° oder schon bei niederen Temperaturen durch Umlagerung (*Fischer*, B. XXIII, 801 ff).

[1]) Ueber weitere aktive Derivate cf. *Berthelot* (A. ch. [3] 60, 96); *Tiemann* (B. XVIII, 3482 ff); *Griess* (B. XX, 2210).

Durch Reduktion giebt sie d-Glucose (*Fischer*, B. XXIII, 804); beim Erhitzen mit Chinolin auf 140° wandelt sie sich um in d-Mannonsäure (*Fischer*, l. c.) lässt sich nicht in zwei Komponenten spalten (*Fischer*, B. XXIII, 800, 2624; XXIV, 1837). Giebt unter Wasserverlust das Lakton $C_6H_{10}O_6$. Die Säure scheint schwach linksdrehend zu sein (*Fischer*, B. XXIII, 2626; *Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 78), bald tritt unter Laktonbildung die Rechtsdrehung auf (*Schnelle* und *Tollens*, l. c.); aus dem Calciumsalz durch Schwefelsäure freigemacht, zeigt sie Rechtsdrehung, und zwar für

Wasser, c = 1,848, $(\alpha)_D = + 5{,}8^0$ (*Herzfeld*, A. 220, 346),

aus dem Calciumsalz durch Salzsäure befreit:

$(\alpha)_D = + 2$ bis 3^0, nach 5 Tagen konstant $+ 9{,}8$ bis $10{,}4^0$ (*Schnelle* und *Tollens*, B. XXIII, 2991).

Das Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2$ Ca + H_2O dreht nach rechts und zeigt Birotation.

Wasser, c = 1,818, $(\alpha)_D = + 5{,}94^0$ (*Herzfeld*, A. 220, 345), die Anfangsdrehung war grösser.

$(\alpha)_D = + 7^0$. (*Schnelle* u. *Tollens*, B. XXIII, 2991.

Für das wasserfreie Calciumsalz giebt *Fischer* (B. XXIII, 2614): $(\alpha)_D = + 6{,}66^0$), wobei keine Birotation beobachtet werden konnte.

Das d-Gluconsäurelacton, $C_6H_{10}O_6$, hat den Schmelzpunkt 130—135° (*Fischer*, B. XXIII, 2625) und ist in Wasser rechtsdrehend:

Wasser. p = 9. t = 20°. $(\alpha)_D = + 68{,}2^0$ (*Fischer*, l. c. p. 2626),

ausserdem besitzt es starke Mehrdrehung und zwar:

Wasser, c = 7,5. $(\alpha)_D = + 61{,}59^0$ nach 10 m, jedoch nach $1^1/_2$ Monaten $(\alpha)_D = + 20{,}76^0$. *Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 77).

```
                   OH  OH  H   OH
                   |   |   |   |
l-Glucose, CH2OH·—C——C——C——C—COH  Fischer, B. XXIV, 2685).
                   |   |   |   |
                   H   H   OH  H
```

Entsteht durch Reduktion der l-Gluconsäure mit Natriumamalgam (*Fischer*, B. XXIII, 2618), sowie bei der Gährung der i-Glucose als nachbleibender Bestandteil (*Fischer*, B. XXIII, 2621).

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert sie l-Zuckersäure (s. d.)

Fp. 141—143°. Wasser. $p = 4$. $(\alpha)_D = -51{,}4^0$ als Endrotation, während gleich nach dem Lösen $(\alpha)_D =$ ca. -100^0 (*Fischer*, l. c.).

l-Phenylglucosazon, $C_{18}H_{22}O_4N_4$.

Entsteht aus l-Mannosephenylhydrazon und essigsaurem Phenylhydrazin, Fp. 205°. In Eisessiglösung stark rechtsdrehend (*Fischer*, B. XXIII, 375).

Durch Spaltung mit konzentrierter Salzsäure wird das Glucosazon in das entprechende Oson verwandelt, aus dem vermutlich durch Reduktion die rechtsdrehende Lävulose (s. d.) entsteht.

l-Gluconsäure,

$CH_2OH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot COOH$.

(Stereochemisches: *Fischer*, B. XXIII, 2624).

Entsteht aus der Arabinose durch Blausäureaddition neben der l-Mannonsäure (*Fischer*, B. XXIII, 2611), sowie durch Umlagerung aus der l-Mannonsäure beim Erhitzen mit Chinolin (*Fischer*, l. c., p. 2616).

Syrup. Geht teilweise in das Lakton über, das beim Erhitzen mit Chinolin rückwärts sich wieder partiell in l-Mannonsäure umwandelt; bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht l-Glucose (s. o.), durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht l-Zuckersäure (*Fischer*, B. XXIII, 2621).

Charakteristisch ist das wasserfreie Kalksalz, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$, (das Kalksalz der d-Gluconsäure enthält in der Regel 1 H_2O), dieses ist linksdrehend:

Wasser. $p = 10$. $t = 20^0$. $(\alpha)_D = -6{,}64^0$ (*Fischer*, B. XXIII, 2614).

Es ist in 3—4 Teilen heissen Wassers löslich und vereinigt sich mit dem d-gluconsauren Calcium zu i-gluconsaurem Calcium (*Fischer*, B. XXIII, 2614).

Ihr Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, hat den Schmelzpunkt 200°. (*Fischer*, l. c.)

i-Glucose, $CH_2OH \cdot (CH[OH])_4 \cdot COH$.

Entsteht aus äquivalenten Teilen d- und l-Glucose beim Zusammenbringen, sowie aus der i-Gluconsäure durch Reduktion (*Fischer*, B. XXIII, 2620).

Bei der Vergährung mit Bierhefe restiert l-Glucose (*Fischer,* B. XXIII, 2621).

Farbloser, inaktiver Syrup.

Das i-Glucosediphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_5 \cdot NN(C_6H_5)_2$, hat den Schmelzpunkt 132—133°, während die entsprechenden Verbindungen der l- und d-Glucose bei 162—163° schmelzen. (*Fischer,* l. c.)

Das Osazon hat den Schmelzpunkt 217° und ist identisch mit dem i-Phenylglucosazon (aus i-Mannit).

i-Gluconsäure, $CH_2OH \cdot (CH[OH])_4COOH$.

Entsteht aus gleichen Teilen d- und l-Gluconsäure, sowie durch Erhitzen mit Chinolin aus der i-Mannonsäure (*Fischer,* B. XXIII, 2617, 2618).

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht i-Zuckersäure (*Fischer,* B. XXIII, 2622); bei der Reduktion bildet sich i-Glucose (s. o.). Ist ein Syrup.

Charakteristisch ist das Kalksalz dieser Säure, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$, das durch Vermischen gleicher Teile von d- und l-gluconsaurem Calcium entsteht und 3- bis 4mal schwerer löslich ist als seine Komponenten (*Fischer,* B. XXIII, 2617).

Das i-Gluconsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, hat den Schmelzpunkt 188—190°, also 10° niedriger, als seine aktiven Komponenten. (*Fischer,* l. c.)

Glucuronsäure, Glycuronsäure:

COOH·CHOH·CHOH·CHOH·CHOH·COH.

(Stereochemisches: *Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 522).

Entsteht aus Camphoglycuronsäure, Urochloralsäure, Euxanthinsäure (H. III, 437; XI, 388; B. XV, 1965), sowie durch Reduktion der d-Zuckersäure (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 522). Bei der Reduktion geht sie über in d-Gutonsäure (*Thierfelder,* H. XV, 71).

Syrup, der leicht in das Lacton $C_6H_8O_6$ übergeht:

Fp. 175—178° (*Fischer* und *Piloty*), 167° (*Spiegel,* B. XV, 1965). Krystallform: J. 1883, 1094.

Rechtsdrehend: Wasser. $p = 4$, $t = 20°$. $(\alpha)_D = +19{,}1°$ (*Fischer* u. *Piloty*).

$p = 8—14$, $t = 18°$. $(\alpha)_D = +19{,}2°$ bis $19{,}4°$, die Drehung nimmt mit steigender Temperatur und Verdünnung zu (*Thierfelder,* H. XI, 398).

Das Kaliumsalz $C_6H_9O_7K$ hat $(\alpha)_D = +21,3$ bis $21,8^0$ (*Thierfelder*).

Glucosamin: $CHO \cdot CH_2NH_2 \cdot (CHOH)_3 \cdot CH_2OH$.

(*Fischer* und *Tafel,* B. XX, 2571).

Entsteht aus Chitin. Giebt mit HNO_3 Isozuckersäure (*Tiemann,* B. XVII, 246), mit Phenylhydrazin Phenylglucosazon (*Tiemann,* B. XIX, 50).

Die Halogenwasserstoffsalze (Krystallform: *Fock* [B. XIX, 156]) sind rechtsdrehend:

Salzsaures Salz: $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$:

Wasser. $(\alpha)_D = +67,61$ bis $70,15^0$ (*Ledderhose,* H. IV, 148), unabhängig von der Temperatur und mit wachsender Konzentration zunehmend.

$c = 2,593$ bis $5,158^0$. $(\alpha)_D = +70,61$ bis $74,64^0$
$t = 20^0$. (*Tiemann,* B. XIX, 52).

Bromwasserstoffsalz: $C_6H_{13}NO_5 \cdot HBr$:

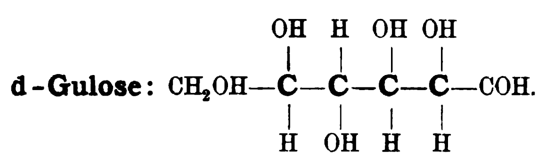
Wasser. $p = 5,312$ bis $22,555^0$. $(\alpha)_D = +60,23$ bis $59,37^0$ oder allgemein: $t = 20^0$. $(\alpha)_D = 55,21 + 0,053053\,q$ (*Landolt,* B. XIX, 156).

Isoglucosamin: $H_2N \cdot CH_2CO(CHOH)_3CH_2OH$.

(*Fischer* und *Tafel,* B. XX, 2571).

Entsteht aus dem Phenylglucosazaon durch Reduktion mit Zinkstaub (*Fischer,* B. XIX, 1921); salpetrige Säure erzeugt Lävulose (*Fischer* und *Tafel,* l. c.).

Die wässerigen Lösungen der Salze drehen stark nach links (*Fischer,* XIX, 1923).



(Stereochem. Formel: *Fischer*, B. XXIV, 1840, 2685).

Entsteht durch Reduktion des d-Gulonsäurelactons (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 526).

Syrup. $(\alpha)_D = ?$

d-Gulonsäure:

COOH—**C**HOH—**C**HOH—**C**HOH—**C**HOH—CH_2OH.

(Stereochemisches: *Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 522.)

Giebt bei der Isolierung das Lacton.

Entsteht aus der Glucuronsäure durch Reduktion (*Thierfelder,* H. XV, 71), sowie aus d-Zuckersäure (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 525) und wird durch Salpetersäure in diese zurückverwandelt (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIV, 527).

Lacton: $C_6H_{10}O_6$ Vereinigt sich mit l-Gulonsäurelacton zu i-Gulonsäurelacton (s. u.). Rechtsdrehend:

Wasser. $(\alpha)_D = 56{,}1^0$ *(Thierfelder).*

Fp. 180—181°. Krystallform: H. XV, 73.

$t = 20^0$. $p = 10$. $(\alpha)_D = +55{,}1^0$ (*Fischer* und *Piloty*).

Das Phenylhydrazid (Fp. 147—148°) ist in heissem Wasser leicht löslich (Unterschied von Glucon-, Mannon- und Galactonsäure. *Fischer* und *Piloty*).

l-Gulose:

$$CH_2OH-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-COH.$$

(Stereochemisches: *Fischer,* B. XXIV, 1840, 2685).

Entsteht durch Reduktion des l-Gulonsäurelactons (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIV, 532); wird zu l-Sorbit reduziert (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIV, 2144).

Syrup. Schwach rechtsdrehend und nicht gährungsfähig (B. XXIV, 533).

l-Gulosephenylhydrazon: $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$. Fp. 143°.

l-Gulosazon: $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$. Fp. 156°.

(B. XXIV, 533.)

l-Gulonsäure, Xylosecarbonsäure:

COOH—**(CHOH)**$_4$$CH_2$OH.

Giebt bei der Isolierung das Lacton. Entsteht aus Xylose durch Blausäureaddition (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIII, 2628; XXIV, 529); wandelt sich durch Salpetersäure in l-Zuckersäure um *(Fischer* und *Stahel).*

Lacton: $C_6H_{10}O_6$.

Fp. 181°. Krystallform: B. XXIV, 530.
Linksdrehend: Wasser. p = 10°. $(\alpha)_D^{20} = -55{,}3$ bis 55,4°.

Phenylhydrazid: $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$.

Fp. 147—149°. Löslichkeit wie bei der d-Gulonsäure.

$(\alpha)_D$ = ca. +10° (*Fischer* und *Curtiss*, B. XXV, 1029).

i-Gulose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COH$.

Entsteht durch Reduktion des i-Gulonsäurelactons (*Fischer* und *Curtiss*, B. XXV, 1029). Syrup. Inaktiv.

Ihr Phenylhydrazon: $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, Fp. 143°, ist inaktiv, sonst jedoch vollkommen identisch mit dem l-Gulosephenylhydrazon. Verschieden dagegen sind die Osazone: i-Gulosazon, $C_6H_{10}O_4 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, Fp. 157—159° (also nahezu gleich mit dem l-Gulosazon), dagegen ist es in heissem Wasser weniger löslich als dieses und inaktiv; es ist trotz seiner grossen Aehnlichkeit nicht identisch mit dem Phenyl-β-Acrosazon (*Fischer* und *Curtiss*, B. XXV, 1031).

i-Gulonsäure: $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot CH_2OH$.

Geht bei der Isolierung in das Lacton über.

Das Lacton: $C_6H_{10}O_6$, entsteht durch Vermischen gleicher Mengen l-Gulonsäurelacton (aus Xylose) und d-Gulonsäurelacton (aus Zuckersäure), sowohl trocken, als in Lösung (*Fischer* und *Stahel*, B. XXIV, 534; *Fischer* und *Curtiss*, B. XXV, 1026). Durch Krystallisation lässt es sich in die aktiven Komponenten trennen, die nach ihren hemiëdrischen Flächen sortiert werden können (B. XXV, 1027). Fp. 160°. Inaktiv.

i-gulonsaures Calcium: $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$,

entsteht durch Kochen des i-Gulonsäurelactons mit Calciumcarbonat (B. XXV, 1028), ist 3- bis 4mal schwerer löslich in Wasser als die Salze der aktiven Komponenten; ist einheitlich und inaktiv, ebenso wie das

i-Gulonsäurephenylhydrazid: $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$;

entsteht aus dem i-Lacton mit Phenylhydrazin und hat den Schmelzpunkt 153 bis 155° (*Fischer* und *Curtiss*, B. XXV, 1028 und 1029).

d-Mannit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4CH_2OH$,

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1837).

Kommt in den Pflanzensäften vor, entsteht bei der Reduktion der Glucose, d-Mannose, des Invertzuckers, der Lävulose (neben Sorbit), bei der Oxydation entsteht d-Mannose, bezw. d-Mannozuckersäure (s. d.), mit Chamäleonlösung entsteht Lävulose (B. XIX, 468; cf. 911, 1561; XX, 833 f.).[1] Fp. 166° (*Landolt*, Ph. Ch. IV, 366; *Favre*, A. ch. [3] 11, 76).

Ist in wässeriger Lösung inaktiv (*Biot*, C. r. 16, 49; *Vignon*, A. ch. [5] 2, 440; *Müntz-Aubin*, A. ch. [5] 10, 566) oder schwach linksdrehend: $(\alpha)j = -0{,}03°$ bis $-0{,}25°$ (*Pasteur*, C. r. 77, 1192; *Bouchardat*, C. r. 80, 120), bei Gegenwart von Borsäure, Boraten, Chlornatrium, Natriumsulfat, Parawolframaten, Molybdaten wird Mannit stark rechtsdrehend (*Vignon*, l. c.); *Gernez* (C. r. 112, 1360 und f.) giebt für: Wasser. p = 10 und 12,8 Borax (wasserfrei). $(\alpha)_D = +22{,}5°$.

Zusatz von Alkali erzeugt Linksdrehung. (*Müntz-Aubin*, l. c., *Klein*, Bl. 29, 357). p = 8 und 8 NaOH. $(\alpha)_D = -3{,}4°$.

Säuren sind indessen ohne Wirkung auf die Drehung. Elektrische Leitfähigkeit mit Borsäure versetzter Mannitlösungen: Magnanini, Ph. Ch. VI, 67; G. XX und XXI.

Die Derivate des d-Mannits haben ein starkes Drehungsvermögen.

Hexachlorhexan, Hexachlorhydrin: $CH_2Cl(CHCl)_4CH_2Cl$.

Entsteht bei der Behandlung des d-Mannits mit Phosphorpentachlorid bei Temperaturen bis 145° (*Mourges*, C. r. 111, 112). Fp. 137,5°. In Benzol: $(\alpha)_D = +18{,}5°$ (*Mourges*).

Isomannit: $CH_2OH—\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH—CH}—\overset{\ulcorner O \urcorner}{CH—CH}—CH_2OH$ (?)

Entsteht bei der Destillation von d-Mannit im Vakuum oder beim Kochen von Mannit mit Salzsäure (*Fauconnier*, Bl. 41, 119).

Fp. 87°. Wasser. p = 6. $(\alpha)_D = +91{,}36°$.
Alkohol. p = 3. $(\alpha)_D = +94{,}66°$.

β-Mannit: $C_6H_{10}O_4$.

Bildet sich beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin (s. u.) mit Natriumamalgam (*Siwolobow*, J. r. G. 16, 378; A. 233, 374).

[1]) Bei der Gährung mit Bacterium aceti (*Brown*, Soc. 49, 183), sowie durch tierische Gewebe (*Berthelot*, J. 1856, 665) entsteht aus Mannit Lävulose (s. d.).

Fp. 119°. Wasser. $p = 2{,}55$. $t = 21°$. $(\alpha)_D = +94{,}05°$.

Mannitdichlorhydrin: $C_6H_{12}Cl_2O_4$.

Entsteht beim Erhitzen von Mannit mit Salzsäure auf 105—107°. (*Siwolobow,* l. c.).

Fp. 174°. $(\alpha)_D = -3{,}75°$.

Die verschiedenen Mannitane, Mannide, Mannitäther, Mannitanhalogenhydrine, Nitromannite etc. sind ebenfalls aktiv.

```
                      H   H   OH  OH
                      |   |   |   |
d-Mannose: CH2OH—C—C—C—C—COH.
                      |   |   |   |
                      OH  OH  H   H
```

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXII, 375; XXIV, 1840, 2685).

Entsteht aus d-Mannit durch Oxydation (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXI, 1805; XXII, 365), aus d-Mannonsäurelacton (s. u.) durch Reduktion; kommt im Pflanzenreich vor (B. XXII, 609, 1155, 3218). Durch Reduktion wandelt sie sich um in d-Mannit, durch Oxydation mit Bromwasser in d-Mannonsäure (s. u.); durch Blausäureaddition resultiert d-Mannosecarbonsäure (s. d.).

Ist der wahre Aldehyd des d-Mannits (B. XXII, 376).

Syrup, der mit Bierhefe gährt unter Alkoholbildung (B. XXII, 3223).

Rechtsdrehend. Wasser. $p = 10$. $t = 20°$. $(\alpha)_D = +12{,}96°$ (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXII, 368).

$(\alpha)_D = +14{,}36°$ (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXII, 3219).

d-Mannosoxim: $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$.

Fp. 184° (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXII, 1156; *Reiss,* XXII, 612).

Wasser. $p = 4{,}798$. $t = 20°$. Enddrehung: $(\alpha)_D = +3{,}1$ bis $3{,}2°$; während der Anfangswert etwa doppelt so gross ist (*Jacobi,* B. XXIV, 699).

d-Mannosephenylhydrazon: $C_{12}H_{18}N_2O_5$. (B. XX, 832; XXI, 1805).

Fp. 195—200°. In verdünnter Salzsäure linksdrehend (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXI, 1806).

d-Mannosazon: $CH(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2HC_6H_5)(CHOH)_3CH_2OH$.
(B. XXI, 1808.)

Fp. 205—206°. In Eisessig linksdrehend; ist identisch mit dem Phenylglucosazon (s. d.) und giebt dasselbe Glucoson (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXII, 374), von welchem man zur l-Lävulose gelangt.

d-Mannonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COOH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIII, 2624).

Entsteht: durch Oxydation der d-Mannose mit Bromwasser (B. XXII, 3219), durch Reduktion der d-Mannozuckersäure (*Fischer,* B. XXIV, 1845), aus (synthetischem) inaktivem Mannit (α-Acrit) durch Oxydation in i-Mannose und i-Mannonsäure, welche mit Hilfe des Strychninsalzes gespalten werden kann: Synthese der Mannose und Lävulose (*Fischer,* B. XXIII, 370 ff.), indem das d-Mannonsäurelacton zu d-Mannose reduziert und von dieser durch das Osazon Lävulose erhalten werden kann. Beim Erhitzen von d-Gluconsäure mit wässerigem Chinolin auf 140° geht diese zu 38 % in d-Mannonsäure über; andererseits verwandelt sich die letztere beim Erhitzen mit wässerigem Chinolin auf 140—170° in d-Gluconsäure (s. d.) (*Fischer,* B. XXIII, 801); liefert leicht das Lacton $C_6H_{10}O_6$, welches sich mit dem Arabinosecarbonsäurelacton (l-Mannonsäure-) zu inaktivem Lacton verbindet (B. XXIII, 371), kann jedoch nicht weiter zerlegt (B. XXIII, 800), oder kombiniert werden mit der Gluconsäure (B. XXIII, 2624).

Das Lacton: $C_6H_{10}O_6$, hat den Schmelzpunkt 149—153° (*Fischer,* B. XXII, 3221) und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend:

$$\begin{matrix} p = 9{,}99. \\ t = 20^0. \end{matrix} \quad (\alpha)_D = +53{,}81^0 \text{ (B. XXII, 3222).}$$

Das Phenylhydrazid: $C_{12}H_{18}N_2O_6$, schmilzt zwischen 214 bis 216°.

l-Mannose:

$$\begin{matrix} & OH & & OH & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ CH_2OH\cdot & C & - & C & - & C & - & C & -COH. \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & H & & OH & & OH & \end{matrix}$$

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1840, 2685).

Entsteht aus l-Mannonsäurelacton durch nascierenden Wasserstoff (*Fischer,* B. XXIII, 373), durch Vergährung mit der Bierhefe aus der i-Mannose (B. XXIII, 382); Synthese: aus (synthet.) α-Acrit durch Ueberführung in i-Mannose und i-Mannonsäurelacton und dessen

Spaltung in aktive Komponenten (*Fischer,* B. XXIII, 370 ff.). Durch Reduktion bildet sich l-Mannit (s. u.), durch Blausäureaddition l-Mannoheptonsäure (s. d.).

Syrup. Linksdrehend.

Ihr Phenylhydrazon: $C_{12}H_{18}N_2O_5$, schmilzt bei 195⁰ und dreht in Salzsäurelösung nach rechts. (*Fischer,* B. XXIII, 374.

Das Osazon: $C_{18}H_{22}N_4O_4$, aus l-Mannosephenylhydrazon und essigsaurem Phenylhydrazin durch Erwärmen auf dem Wasserbade entstehend, schmilzt gegen 205⁰ und dreht in Eisessiglösung stark nach rechts (*Fischer,* B. XXIII, 375).

l-Mannit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4CH_2OH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1837).

Entsteht durch Reduktion der l-Mannose (*Fischer,* B. XXIII, 375) und des Doppellactons der Metazuckersäure (*Kiliani,* B. XX, 2714; *Fischer,* B. XXIII, 376).

Fp. 163—164⁰ (uncorr.); bei Gegenwart von Borax stark linksdrehend (*Fischer,* B. XXIII, 376).

l-Mannonsäure, Arabinosecarbonsäure (*Kiliani*):

$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIII, 2624).

Entsteht aus Arabinose durch Blausäureaddition (*Kiliani,* B. XIX, 3033; XX, 339); ferner aus der i-Mannonsäure durch Penicillium glaucum, indem die Rechtsform zerstört wird, oder durch Krystallisation des Strychninsalzes als schwerer löslicher Anteil, bezw. des Morphinsalzes als leichter löslichere Fraktion (*Fischer,* B. XXIII, 379—381); beim Erwärmen der l-Gluconsäure mit wässerigem Chinolin auf 140⁰ tritt eine Umlagerung in l-Mannonsäure ein, andrerseits wandelt sich diese unter den gleichen Bedingungen partiell in die l-Gluconsäure um (*Fischer,* B. XXIII, 2616). Mit Salpetersäure entsteht Metazuckersäure (s. d.), mit Jodwasserstoff normale Capronsäure (*Kiliani,* B. XX, 339 f).

Lacton, $C_6H_{10}O_6$:

Fp. 145—150⁰ (*Kiliani*). Wasser. $p = 10{,}276$.
146—151⁰ (*Fischer*). $(\alpha)_D = -54{,}8^0$.
(*Kiliani,* B. XIX, 3034).

Krystallform: *Haushofer,* B. XIX, 3035.

l-Mannonsäurephenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, Fp. ca. 215⁰.

i-Mannose, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COH$.

Bildet sich durch Reduktion des i-Mannonsäurelactons (*Fischer*, B. XXIII, 381); durch Bierhefe wird sie partiell vergohren, indem l-Mannose nachbleibt (B. XXIII, 382). Durch Oxydation entsteht i-Mannonsäure, durch Reduktion i-Mannit, (s. d.), durch Blausäureanlagerung i-Mannoheptonsäure (s. d.).

Syrup. Inaktiv.

Ihr Phenylhydrazon $C_{12}H_{18}N_2O_5$ vom Fp. 195°, sowie das i-Phenylglucosazon $C_{18}H_{22}N_4O_4$ vom Fp. 217—218° (identisch mit dem α-Acrosazon), sind inaktiv. (B. XXIII, 382 f).

i-Mannit, α-Acrit: $CH_2OH.(CHOH)_4 \cdot CH_2OH$.

Entsteht durch Reduktion der α-Acrose (B. XXII, 100), d. h. des ersten synthetischen Zuckers: von *Fischer* und *Tafel* aus Acroleinbromid (B. XX, 1093, 2566, 3388), aus Glycerin (B. XX, 3384), sowie von *Fischer* und *Passmore* aus Formaldehyd (B. XXII, 360) erhalten; entsteht auch aus i-Mannose (*Fischer*, B. XXIII, 383). Durch Oxydation bildet sich i-Mannonsäure (s. u.).

Fp. 168° (korr. 170°); bleibt bei Boraxzusatz inaktiv (*Fischer*, B. XXIII, 384).

i-Mannonsäure, $CH_2OH \cdot (CHOH)_4 COOH$.

Existiert frei nur als Lacton $C_6H_{10}O_6$.

Dieses entsteht durch Vermischen gleicher Teile von d- und l-Mannonsäurelacton (*Fischer*, B. XXIII, 376), sowie durch Oxydation des i-Mannits (i-Mannose) (B. XXIII, 390).

Durch Reduktion entsteht i-Mannose (s. o.), beim Erhitzen mit wässerigem Chinolin i-Gluconsäure (B. XXIII, 2618). Durch Penicillium glaucum wird vornehmlich die d-Mannonsäure zerstört (B. XXIII, 379), durch Krystallisation der Strychnin- und Morphinsalze lässt sich die Säure in die aktiven Komponenten spalten (*Fischer*, B. XXIII, 379 f).

Fp. 155°. Ist selbst in 25 % wässeriger Lösung inaktiv (B. XXIII, 377).

Das Calciumsalz $(C_6H_{12}O_7)_2Ca$ (B. XXIII, 378) unterscheidet sich von dem Salz der d-Mannonsäure, indem dieses mit $2H_2O$ krystallisiert (B. XXII, 3222) und von dem der l-Mannonsäure, das mit $3H_2O$ krystallisiert (B. XXIII, 2627); es ist ferner in Wasser viel weniger löslich und inaktiv, während das Salz der l-Mannonsäure schwach nach links dreht (*Fischer*, B. XXIII, 378).

i-Mannonsäurephenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$.
Es ist in Wasser schwerer löslich als die entsprechenden aktiven Derivate, auch liegt sein Schmelzpunkt höher: Fp. 230°. (*Fischer*, B. XXIII, 378).

d-Galactose, (*Berthelot*), Lactose (*Pasteur*), Lactoglycose:

$CH_2OH \cdot (CHOH)_4 \cdot COH$.

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1840).

Entsteht aus Milchzucker, Agar-Agar, Galactin u. a. beim Kochen mit verdünnten Säuren. Bei der Reduktion liefert sie (inaktiven) Dulcit, bei der Oxydation (inaktive) Schleimsäure, durch Blausäureanlagerung d-Galactosecarbonsäure. Ueber die quantitative Zersetzung der Galactose durch verdünnte Säuren: *Conrad* und *Guthzeit*, B. XVIII, 2905.

Fp. 168° (*Lippmann*, B. XVIII, 3335), 166° (*Conrad* und *Guthzeit*, B. XVIII, 2906), 161° (*Müntz*, Bl. 37, 409), 142—144° *Fudakowsky*, B. XI, 1070).

Ist rechtsdrehend und zeigt Birotation (*Pasteur*, C. r. 42, 347; J. pr. 68, 427), indem für Wasser:

p = 2,06, die Anfangsdrehung $(\alpha)j = +139,66°$, der Endwert der t = 15°. gekochten oder gestandenen Lösung $(\alpha)j = +83,22°$ ist.
Meissl (J. pr. [2] 22, 100) giebt:

$$(\alpha)_D = 83,883 - 0,0785\,p - 0,209\,t$$

v. Lippmann (l. c.) für:

p = 10. $(\alpha)_D = +81,5°$ als Enddrehung, während frisch bereitet t = 20°. $(\alpha)_D = +134,5°$.

Kent und *Tollens* (A. 227, 224): p = 10,4. $(\alpha)_D = 81,72°$.
p = 16,2. $(\alpha)_D = 81,43°$.

Parcus und *Tollens* (A. 257, 169):

c = 10,20. $(\alpha)_D = 80,27°$
c = 11,08. $(\alpha)_D = 80,39°$ } erst nach 24 h konstant.

Schulze und *Tollens* (A. 271, 53):

c = 10. Anfangsdrehung nach 12 Minuten $(\alpha)_D = 127,93°$.
Enddrehung:

1) Wasser, nach 20 Stunden $(\alpha)_D = 79,32°$.
2) 0,1 proz. NH_3, c = 10; nach 8 Minuten $(\alpha)_D = 78,46°$,

die veränderliche Drehung ist also sofort beseitigt worden.

Ueber die Ursache dieser veränderlichen Drehung der d-Galactose spricht sich *Pasteur* (C. r. 42, 347; J. pr. 68, 428) folgendermassen aus: «Ich bin der Ansicht, dass sich diese verschiedenen Ablenkungen vielleicht aus verschiedenen Mengen gebundener Wärme im gelösten und im krystallisierten Körper erklären lassen».

d-Pentacetylgalactose: $C_{16}H_{22}O_{11}$.

Fp. 142°. Zeigt in Chloroformlösung Rechtsdrehung (*Erwig* und *Königs*, B. XXII, 2209).

d-Galactoxim: $C_6H_{12}O_5 \cdot NOH$.

Fp. 175—176° (*Rischbiet*, B. XX, 2674).

Wasser. p = 5,106. t = 20°. Enddrehung $(\alpha)_D = +14,5$ bis 15,0°, während anfangs eine viel stärkere Drehung beobachtet wird (*Jacobi*, B. XXIV, 698).

d-Galactosephenylhydrazon: $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$.

Fp. 158° (*Fischer*, B. XX, 825). Dreht in wässeriger Lösung gleich stark nach links, wie das l-Galactosehydrazon nach rechts (B. XXV, 1260).

Wasser. p = 2. t = 20°. $(\alpha)_D = -21,6°$ (*Jacobi*, A. 272, 174), wobei keine Birotation auftrat.

Zeitlicher Verlauf der Hydrazonbildung: *Jacobi*, A, 272, 180.

d-Phenylgalactosazon: $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

Fp. 193—194° (*Fischer*, B. XX, 826). Gleicht ebenfalls in allem dem l-Antipoden; auch optisch sind sie identisch, indem sie keine Ablenkung zeigen (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1260).

d-Galactoseanilid: $C_{12}H_{17}NO_5$.

Fp. 147°. Linksdrehend (*Sorokin*, J. pr. [2] 37, 295; J. r. G. XVIII, 130).

Aethylalkohol.	p = 2,099.	$(\alpha)_D = -31,44°$	*Sorokin*, l. c. XIX, 380.
	p = 2,289.	$(\alpha)_D = -31,99°$	
Methylalkohol.	p = 1,699.	$(\alpha)_D = -33,12°$	

d-Galactoseparatoluid: $C_6H_{12}O_5 \cdot NC_7H_7$.

Fp. 139°. Linksdrehend (*Sorokin*, J. r. G. XX, 224).

Methylalkohol. p = 0,6167. $(\alpha)_D = -33,99°$.
50 % Aethylalkohol. p = 0,9832. $(\alpha)_D = -10,91°$, es tritt also durch Wasserzusatz starke Depression ein.

Ueber die Konstitution dieser Verbindungen, sowie der Glucosen: *Sorokin,* l. c. XX, p. 229, 238.

d-Galactonsäure: Lactonsäure: $CH_2OH(CHOH)_4COOH$.

Entsteht durch Oxydation mittelst Brom und Ag_2O aus Milchzucker, Galactose, Gummi arabicum (*Kiliani*, B. XVIII, 1553), aus Talonsäure (s. u.) durch Umlagerung, sowie aus der i-Galactonsäure durch Krystallisation der Strychninsalze (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1257), indem sich zuerst das in Alkohol schwerer lösliche d-galactonsaure Strychnin ausscheidet.

Beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin wandelt sie sich um in die isomere Talonsäure (s. d.). Geht nur äusserst schwer in ein lactonartiges Anhydrid über (*Kiliani,* l. c.).

Die freie Säure, $C_6H_{12}O_7$, krystallisiert in kleinen Nädelchen (*Kiliani*); die aus dem Calciumsalz durch Salzsäure befreite d-Galactonsäure zeigt starke Linksdrehung (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1258), und zwar: Anfangsdrehung: $(\alpha)_D = -10,56^0$; Enddrehung: $(\alpha)_D = -46,82^0$ (*Schnelle* und *Tollens*, B. XXIII, 2991; A. 271, 86).

Das Calciumsalz $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$, besitzt schwache Rechtsdrehung, indem eine gesättigte wässerige Lösung (c = etwa 0,8) $(\alpha)_D = +2,85^0$ ergab (A. 271, 81).

Das Lacton, $C_6H_{10}O_6$, Fp. 90—92°; krystallisiert auch mit Krystallwasser als $C_6H_{10}O_6 + H_2O$ (nicht zu verwechseln mit der freien Galactonsäure!) vom Fp. 64—65° (*Schnelle* und *Tollens*, A. 271, 82), dessen Drehungsvermögen (berechnet auf $C_6H_{10}O_6$) für Wasser und c = ca. 7: $(\alpha)_D = -72,1^0$ nach 10 Minuten, was nach 3 Tagen sank auf $(\alpha)_D = -70,8^0$ (*Schnelle* und *Tollens*, l. c.).

Das Phenylhydrazid dieser Säure, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, hat den Schmelzpunkt 200—205°.

Talonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COOH$.

Entsteht aus der d-Galactonsäure beim Erhitzen mit Chinolin oder Pyridin auf 140—150° (*Fischer*, B. XXIV, 3622) und wandelt sich unter den gleichen Bedingungen partiell in diese zurück. Bei der Reduktion giebt sie die

Talose,

deren Osazon nicht zu unterscheiden ist von dem Galactosazon (B. XXIV, 3625); durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Taloschleimsäure (s. d.). Die Talonsäure ist ein Syrup, der vermutlich aus der Säure und dem Lacton besteht und stark linksdrehend ist.

Zur völligen Reinigung der Säure dient das bei 130 bis 133° schmelzende Brucinsalz; das Talonsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$, schmilzt gegen 155° (*Fischer*, B. XXIV, 3625).

l-Galactose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COH$.

Entsteht aus der i-Galactose durch Bierhefegährung (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1259), indem die d-Komponente zerstört wird. Durch Oxydation entsteht (inaktive) Schleimsäure und durch Reduktion (inaktiver) natürlicher Dulcit (B. XXV, 1260 und 1261).

Fp. 162—163° (uncorr.). Ist linksdrehend und stark birotierend, Wasser. p = 10. Anfangswert $(\alpha)_D$ = —120°,
Endwert $(\alpha)_D$ = —74,7 bis 73,6° (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1260).

l-Phenylhydrazon, Fp. 158—160°, dreht ebensoviel nach rechts, wie das d-Galactosephenylhydrazon (s. o.) nach links.

l-Galactosazon, gleicht völlig dem d-Galactosazon (s. o.) und ist inaktiv.

l-Galactonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COOH$.

Bei der Spaltung der i-Galactonsäure durch fraktionierte Krystalisation des Strychninsalzes bleibt als in Alkohol leichter löslich das Salz der l-Säure in den Mutterlaugen (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1258).

Das Calciumsalz krystallisiert gut und giebt nach dem Kochen mit Salzsäuse eine starke Rechtsdrehung für das Lacton.

Das Phenylhydrazid und das Cadmiumsalz gleichen völlig denen der d-Galactonsäure.

i-Galactose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4COH$.

Entsteht aus dem i-Galactonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1255). Durch Bierhefe wird sie in l-Galactose (s. o.) vergohren.

Fp. 140—142°. Ist inaktiv und liefert inaktive Derivate.
Das Phenylhydrazon schmilzt bei 158—160°, das Osazon bei 206°.

i-Galactonsäure: $CH_2OH(CHOH)_4COOH$.

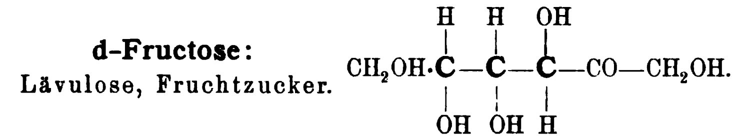
Entsteht durch Reduktion des Schleimsäurelactons oder des Schleimsäurediäthylesters (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1252). Durch Krystallisation des Strychninsalzes spaltbar in d- und l-Galactonsäure (s. o.) Giebt leicht das

Lacton $C_6H_{10}O_6$.

Fp. 122—125°, das in 10 % wässeriger Lösung inaktiv ist und durch Salpetersäure leicht in Schleimsäure verwandelt wird. (B. XXV, 1253).

Charakteristisch ist das Phenylhydrazid, $C_{12}H_{18}N_2O_6$, das sehr ähnlich dem d-Galactonsäurephenylhydrazid ist und gegen 205° schmilzt. (B. XXV, 1254).

d-Fructose:
Lävulose, Fruchtzucker.



(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1840, 2685; *Löw,* B. XXI, 473; vergl. auch *Skraup,* M. X, 397; *Erwig-Königs,* B. XXIII, 675; *Tollens,* B. XVI, 923).

Naturprodukt; entsteht auch aus Glucoson (*Fischer,* B. XXII, 94), bei der Zuckerinversion, sowie Oxydation und Gährung von Mannit.

Bei der Reduktion bildet sich ein Gemisch von Mannit und Sorbit (*Fischer,* B. XXIII, 3684); bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Brom resultiert d-Trioxybuttersäure (s. d.), mit Salpetersäure Mesoweinsäure (*Kiliani,* A. 205, 165; B. XIV, 2530); Blausäureaddition liefert d-Fructosecarbonsäure (s. d.), Kochen mit Kalk erzeugt Saccharin.

Fp. 95° (*Jungfleisch* und *Lefranc,* C. r. 93, 547). Krystallform: *Schuster,* M. VIII, 555.

Dubrunfaut (C. r. 42, 901. 1856), der Entdecker dieses Zuckers in reinem Zustande, fand, dass Lävulose linksdrehend ist:

Wasser: t = 14°. (α)j = —106°.
t = 52°. (α)j = —79,5°.
t = 90°. (α)j = —53,0°.

Hiernach ist die Drehung abhängig von der Temperatur und bei 90° nur noch halb so gross, wie bei 14°.

Für unreinen Fruchtzucker hatte schon früher *Mitscherlich* (Berl. Akadem. Ber. 1842.) eine mit der Temperatur stark veränderliche Drehung konstatiert.

Infolge des verschiedenen Reinheitsgrades der untersuchten Lävulosepräparate variieren stark die Werte der Drehung:

Neubauer (B. X, 829): t = 14°, (α)D = —100°;
Jodin (C. r. 58, 613): t = 12,8°, (α)D = —104°;

Dragendorff (Material. etc. p. 75, 105):

$t = 15-22^0$, $(\alpha)_D = -82,9^0$ bis $136,4^0$;

Kiliani (A. 205, 162): $t = 13^0$ resp. 14^0, $(\alpha)_D = -92,5$, resp. $93,7^0$;

Prantl (cf. A. 205, 161): $(\alpha)_j = -103,86^0$;

Allen (Neue Zeitschr. f. Rübenzucker; 42, 177):

$t = 15^0$, $(\alpha)_j = -108,8^0$;

Winter (A. 244, 300; B. XIX, 393): $p = 20^0$. $t = 20^0$. $(\alpha)_D = -71,4^0$;

Herzfeld (A. 244, 287) giebt für $p = 5$ bis 40 und $t = 20^0$ folgende Gleichung:

$$(\alpha)_D = -(77,81-0,09359\,q),$$

woraus für $q = 0$, d. h. die wasserfreie Lävulose $(\alpha)_D = -77,81^0$ folgt; die *Herzfeld*'schen Angaben zeigen Uebereinstimmung mit den Daten von *Winter*.

Dagegen fanden *Hönig* und *Jesser* (M. IX, 566 ff) ganz abweichende Werte:

Wasser. $p = 9,0870$. $(\alpha)_D = -103,924 + 0,67142\,t$;
$p = 23,4979$. $(\alpha)_D = -107,651 + 0,691995\,t$;
$t = 20^0$. $(\alpha)_D = -113,9635 + 0,25831\,q$,

demnach (für $q = 0$) ist die Drehung der wasserfreien Lävulose bei 20^0:

$$(\alpha)_D = -113,963^0.$$

Wieder andere Werte lieferten *Jungfleich* und *Grimbert* (C. r. 107, 390), welche konstatierten, dass zu den schon früher bekannten und aus den obigen Formeln erkennbaren, die Drehung modifizierenden zwei Faktoren (Temperatur und Konzentration) noch als dritter die Zeit hinzukommt; ihre Gleichung lautet:

Wasser. $c = < 40$. $t = 0^0$ bis 40^0. $(\alpha)_D = -[101,38-0,56\,t + 0,108\,(c-10)]$.

Einfluss der Zeit (Versuchsdauer):

Wasser. $c = 9,75$. Anfangsdrehung: $(\alpha)_D = -97,33^0$,
$t = 7^0$ Enddrehung nach $1^3/_4$ h: $(\alpha)_D = -94,77^0$;

bei höherer Temperatur $c = 9,75$, so tritt die konstante Enddrehung sehr schnell ein u. zwar ist sie für $c = 9,75$ bei $t = 17^0$. $(\alpha)_D = -91,55^0$,
dagegen bei $t = 20^0$. $(\alpha)_D = -89,90^0$.

Die Lävulose zeigt daher schwache «Multirotation». Die letztere Erscheinung wurde weiter verfolgt von *Parcus* und *Tollens* (A. 257, 166), welche als höchsten Rückgang fanden für $c = 9,987$:

Anfangsdrehung $(\alpha)_D = -104,02^0$,
nach 60 m konstant $(\alpha)_D = -\ 92,09^0$.

Die Enddrehung für 10 % Lösungen ergab sich im Mittel:

$t = 20^0$. $(\alpha)_D = -92,25^0$.

Schulze und *Tollens* (A. 271, 53) erhielten:

Wasser. $c = 10$. Nach 15 Minuten $(\alpha)_D = -92,30^0$.
Nach 20 Stunden $(\alpha)_D = -90,89^0$.

Wurde statt Wasser 0,1 % wäss. Ammoniak zum Lösen angewandt, so war für $c = 10,05$, schon nach 5 Minuten $(\alpha)_D = -90,65$; demnach wird unter den letzteren Bedingungen der konstante Endwert sofort erreicht.

Wohl (B. XXIII, 2090) giebt für $p = 10,171$. $(\alpha)_D = -91,80^0$.
$t = 20^0$.

Ost (B. XXIV, 1636 ff) stellt folgende Formel auf:

Wasser. $p = 3$ bis 30. $(\alpha)_D = -(91,90 + 0,111\ p.)$.
$t = 20^0$.

Hieraus berechnet sich für reine, wasserfreie Lävulose bei 20°:

$(\alpha)_D = -103,0^0$.

Der Einfluss inaktiver Stoffe auf das Drehungsvermögen der Lävulose ist wiederholt studiert worden: Zusatz von Alkohol bewirkt eine Depression (*Jodin*, C. r. 58, 613), dagegen behauptet *Horsin-Déon* (Journ. de fabric. de sucre 20, 37), dass dadurch keine Drehungsänderung eintrete, was jedoch nach *Winters* Angaben (A. 244, 310) auf einem Irrtum beruht, da z. B. für

absol. Alkohol, $p = 7,779$. $(\alpha)_D = -46,98^0$,
$t = 20^0$.

Dass das Drehungsvermögen der reinen Lävulose durch Zusatz von Säuren je nach ihrer Stärke modifiziert wird, hatte schon *Dubrunfaut* (C. r. 42) beobachtet und wurde von *Jungfleisch* und *Grimbert* (C. r. 108, 144) weiter studiert. Dieselben beobachteten, dass Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Erhöhung der Rotation bewirken, Oxalsäure verhält sich dabei wie eine starke Mineralsäure, während Ameisen- und Essigsäure ohne Wirkung sind; die Resultate werden nicht verändert, wenn man die Flüssigkeit vor der Ablesung neutralisiert. Diesen Angaben widersprechen die Beobachtungen *Ost*, (B. XXIV, 1642), welcher konstatierte, dass eine 13 % Lävuloselösung

1) für sich im Wasserbad auf 100° eine halbe Stunde erhitzt, $(\alpha)_D^{20} = -92{,}77^0$,

2) zum Syrup auf dem Wasserbad eingedampft: $(\alpha)_D^{20} = -92{,}64^0$,

3) mit 0,25 gr Oxalsäure auf 100° vorher erhitzt: $(\alpha)_D = -92{,}02^0$,

4) mit 0,1 % Salzsäure 15 Min. auf 100° erhitzt: $(\alpha)_D = -92{,}19^0$,
liefert; also haben die genannten Reagentien in der gegebenen Verdünnung selbst bei 100° keine nennenswerte Beeinflussung der Drehung zur Folge gehabt.

Zusatz alkalischer Substanzen (Kalk) bewirkt eine starke Verminderung der Drehung: es sinkt $(\alpha)_j$ von 106° auf $(\alpha)_j = -63^0$ (*Jodin,* C. r. 58, 613).

Pentacetyllävulose: $C_6H_7(OCOCH_3)_5O$.

Harz. Zeigt in Chloroformlösung Rechtsdrehung (*Erwig* und *Königs,* B. XXIII, 674).

Lävulosoxim: $CH_2OH\cdot(CHOH)_3-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CH_2OH$.

Fp. 118°. Ist linksdrehend, jedoch stärker als Glucosoxim (*Wohl,* B. XXIV, 995).

Lävulosephenylhydrazon: $CH_2OH\cdot(CHOH)_3\cdot\underset{\underset{C_6H_5\cdot NHN}{\|}}{C}-CH_2OH$.

In Wasser leicht löslich, nicht krystallisierend.

Phenylglucosazon: $CH_2OH\cdot(CHOH)_3-\underset{\underset{C_6H_5\cdot NHN}{\|}}{C}-\underset{\underset{NNHC_6H_5}{\|}}{CH}$.

Fp. 205. Dreht in Eisessiglösung nach links.

Ist identisch mit dem aus Traubenzucker, d-Mannose, Glucosamin und Isoglucosamin entstehenden Osazon (*Fischer,* B. XXIII, 2119).

Lävuloseanilid: $C_{12}H_{17}NO_5$.

Fp. 147°. Linksdrehend (*Sorokin,* J. r. G. XVIII; XIX, 380; J. pr. [2] 37, 295):

Aethylalkohol: $p = 0{,}712$. $(\alpha)_D = -215{,}7^0$.
$p = 2{,}016$. $(\alpha)_D = -185{,}5^0$.
Methylalkohol: $p = 1{,}436$. $(\alpha)_D = -181{,}5^0$.

l-Fructose,
l-Lävulose, Antilävulose (*Tollens*):

$$CH_2OH-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CO-CH_2OH.$$

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1840, 2685.)

Entsteht aus der i-Fructose durch Bierhefegährung (*Fischer*, B. XXIII, 389), sowie vermutlich aus dem l-Phenylglucoson durch Reduktion (*Fischer*, B. XXIII, 375).

Syrup. Zeigt in wässeriger Lösung eine starke Rechtsdrehung (*Fischer*, B. XXIII, 390).

Ihr Osazon ist identisch mit dem aus l-Mannose und l-Dextose gewonnenen l-Phenylglucosazon, es zeigt genau denselben Fp. 205° und dasselbe optische Verhalten (in Eisessiglösung stark rechtsdrehend) (*Fischer*, B. XXIII, 389).

i-Fructose, i-Lävulose, α-Acrose:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot COCH_2OH.$$

Ensteht durch Kondensation aus Formaldehyd-Acroleïnbromid, Glycerose (*Fischer*, B. XXIII, 386). Wird durch Bierhefe zu l-Lävulose (s. o.) vergohren; durch Reduktion liefert sie i-Acrit (i-Mannit, s. d.).

Syrup. In wässeriger Lösung optisch aktiv.

Ihr Phenylhydrazon (α-Acrosozon) vom Fp. 217—218° ist identisch mit dem i-Phenylglucosazon aus i-Mannose (*Fischer*, B. XXIII, 383, 386; cf. B. XX, 2572) und i-Glucose (*Fischer*, B. XXIII, 2620).

Sorbose, Sorbinose, Sorbin:

$$CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot CO \cdot CH_2OH.$$

(*Kiliani* und *Scheibler*, B. XXI, 3278.)

Wird gewonnen aus Vogelbeersaft. Von Brom wird sie nicht angegriffen, ebenso waren Versuche zur Blausäureaddition resultatlos, dagegen oxydiert Salpetersäure zu l-Trioxyglutarsäure (*Kiliani* und *Scheibler*, B. XXI, 3276 f.); durch Reduktion entsteht Sorbit[1]) (*Kiliani* und

[1]) *Vincent* und *Delachanal* (l. c.) nehmen auf Grund der unlöslichen bei 162° schmelzenden Benzolverbindung, die sie aus dem bei der Reduktion verbleibenden Sorbitsyrup darstellten an, dass der ent-

Scheibler, B. XXI, 3280; *Vincent* und *Delachanal,* C. r. 111, 51); bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht nach *Dessaignes* (A. Spl. 2, 243 ff.) Traubensäure, Mesoweinsäure, Aposorbinsäure, Oxalsäure.

Rhombische Krystalle. Linksdrehend.

Wasser. c = 23,9. (d)j = —46,9°

(*Berthelot,* Chimie organ. 2, 252), ohne Birotation und wenig veränderlich mit der Temperatur.

p = 10. (α)D = —43,4°

(*Wehmer,* Dissert., Göttingen 1886, p. 20).

Sorbinosazon: $C_{18}H_{22}N_4O_4$:

Fp. 164°. (*Fischer,* B. XX, 828.)

d-Sorbit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_4CH_2OH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1841; XXIII, 3684).

Kommt vor im Vogelbeersaft, im Saft verschiedener Rosaceen; entsteht durch Reduktion der Glucose (*Meunier,* C. r. 111, 50) und vielleicht des Sorbins (C. r. 111, 52), ferner neben Mannit durch Reduktion der Lävulose (*Fischer,* B. XXIII, 3684). Bei der Oxydation mit Brom entsteht Glucose (*Vincent* und *Delachanal,* C. r. 111, 52); mit Hefe ist er nicht vergährungsfähig.

Entspricht als Alkohol dem Traubenzucker und der gewöhnlichen Zuckersäure (B. XXIV, 535).

Krystallisiert mit Wasser, gewöhnlich als $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$; aber auch als $C_6H_{14}O_6 + H_2O$ (*Tollens,* B. XXII, 1048).

Das Hydrat $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$ schmilzt gegen 100° (*Boussingault,* A. ch. [4] 26, 376 f.), 75° (*Fischer,* B. XXIII, 3686).

Wasserfrei schmilzt der Sorbit bei 104—109° (*v. Lippmann,* B. XXV, 3220).

Ist linksdrehend und zwar $(\alpha)_D^{15} = -1{,}73°$, bei Zusatz von alkalischer (in 100 ccm 40 gr Borax und ca. 30 gr NaOH) Boraxlösung

standene Sorbit der d-Sorbit (aus den Rosaceen) sei; da aber der l-Sorbit eine täuschend ähnliche Benzolverbindung liefert (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIV, 536), so kann jenes Reduktionsprodukt der Sorbose auch der l-Sorbit sein, um so mehr, als nur die optische Probe zwischen l- und d-Sorbit entscheiden kann (B. XXIV, 2144).

jedoch rechtsdrehend, c = 10. $(\alpha)_D = +12{,}33^0$ (*Vincent* und *Delachanal,* C. r. 108, 355).

Inaktiv, erst bei Boraxzusatz rechtsdrehend und zwar gab eine kaltgesättigte Boraxlösung, welche 8,69 pCt. d-Sorbit enthielt (t = 20⁰): $(\alpha)_D = +1{,}4^0$ (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIV, 536, 2144).

Unter den gleichen Bedingungen fand *v. Lippmann* (B. XXV, 3220) $(\alpha)_D = +1{,}52^0$.

Ueber die Aenderung des Drehvermögens bei Zusatz von Molybdaten: *Gernez* (C. r. 113, 1031).

l-Sorbit: $CH_2OH\cdot(CHOH)_4\cdot CH_2OH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1841.)

Entsteht durch Reduktion der l-Gulose (*Fischer* und *Stahel,* B. XXIV, 535, 2144).

Krystallisiert wie sein optischer Antipode (d-Sorbit) als Hydrat $C_6H_{14}O_6 + {}^1/_2H_2O$, das ebenfalls gegen 75⁰ schmilzt und unter den gleichen Bedingungen gemessen gleich stark dreht, nur nach links. (B. XXIV, 2144).

Rhamnohexose, Methylhexose:

$CH_3\cdot(CHOH)_5\cdot COH$.

Sie entsteht aus Rhamnohexonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3104); durch weitere Reduktion liefert sie Rhamnohexit (s. u.), durch Blausäureaddition Rhamnoheptonsäure (s. d.).

Fp. 180—181⁰. Zeigt Linksdrehung und ziemlich starke Birotation.

Wasser. p = 9,675. t = 20⁰. $(\alpha)_D = -61{,}4^0$ (Anfangsdrehung ca. 1,3 mal stärker: *Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3827; B. XXIII, 3105).

Rhamnohexosazon: $C_7H_{12}O_4(N_2HC_6H_5)$: Fp. gegen 200⁰ (B. XXIII, 3105).

Rhamnohexit: $CH_3\cdot(CHOH)_5\cdot CH_2OH$.

Bildet sich aus Rhamnohexose durch Reduktion mit Natriumamalgam (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3106).

Schmilzt bei 173⁰. Wasser. p = etwa 20. t = 20⁰. $(\alpha)_D = +14{,}0^0$ (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3106, 3827).

Rhamnohexonsäure,

Isodulcitcarbonsäure, Rhamnosecarbonsäure:

$CH_3 \cdot (CHOH)_5COOH$.

Entsteht aus Rhamnose (Isodulcit) durch Blausäureanlagerung (*Fischer* und *Tafel*, B. XXI, 1658, 1813). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff entsteht Normalheptylsäure (B. XXI, 2175), mit Natriumamalgam Rhamnohexose (s. o.). Beim Eindampfen der wässerigen Lösung verwandelt sich die Säure in das schön krystallisierende Lacton: $C_7H_{12}O_6$:

Fp. 168°. Wasser. $c = 10$. $t = 20°$. $(\alpha)_D = +83{,}8°$ (*Fischer* und *Piloty*, B. XXIII, 3104).

$$\textbf{d-Zuckersäure:}\ COOH-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{OH}{\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{H}{\underset{OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH.$$

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841, 2684).

Entsteht bei der Oxydation der Zuckerarten (Dextrose, Raffinose, Rohrzucker, Milchzucker), Stärke, Gummi arabicum, sowie vermutlich der d-Gulose (B. XXIV, 527), mittels Brom aus der Glucuronsäure (*Thierfelder*, H. 11, 401), ferner aus dem d-Gulonsäurelacton durch Behandlung mit Salpetersäure (*Fischer* und *Piloty*, B. XXIV, 527); durch Reduktion geht sie in d-Gulonsäure über (B. XXIV, 525).

Giebt sehr leicht das Lacton (syn. Saccharolactonsäure, Zuckerlactonsäure) $C_6H_8O_7$ und geht durch Reduktion über in Glucuronsäure (B. XXIV, 522).

Die freie, aus dem Ammonsalz durch titrierte Schwefelsäure befreite Zuckersäure giebt in Wasser, $c = 1{,}85$: $(\alpha)_D = +9{,}35°$ (*Herzfeld*, A. 220, 355 ff; cf. A. 245, p. 9 Anm.), — aus demselben Salz durch Salzsäure befreit c-(Zuckersäure) = 1,85 resp. 4,63: $(\alpha)_D = +8{,}45°$ resp. 8,34°, welcher Wert nach zwei Monaten stieg auf $(\alpha)_D = +22{,}66$, berechnet auf das Lacton (*Johst* und *Tollens*, A. 245, 12).

Lacton: $C_6H_8O_7$ (Stereochem.: *Johst* und *Tollens*, A. 245, 7 und 27), hat den Schmelzpunkt 130—132° (A. 245, 6); Krystallform (A. 245, 7). Rechtsdrehend. Wasser. $c = 10{,}21$. Anfangsdrehung: $(\alpha)_D = +37{,}94°$, nach 3 Monaten gesunken auf $(\alpha)_D = +22{,}49°$, was mit dem an der freien Säure beobachteten und auf das Lacton berechneten Wert übereinstimmt (*Johst* und *Tollens*, A. 245, 10).

Das Doppelhydrazid, $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$, schmilzt bei 212—213° (*Maquenne*, Bl. 48, 719).

Saures zuckersaures Ammonium: $C_6H_9O_8(NH_4)$:

Wasser. c = 2,03. (α)D = +5,84° (A. 245, 15).

Charakteristisch das saure Kalisalz: $C_6H_9O_8K$, das schwach rechtsdrehend ist, 1 T. löst sich bei 7° in 88—90° H_2O.

Isozuckersäure: COOH·(CHOH)$_4$COOH.

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841).

Entsteht aus Glycosamin durch Oxydation mit Salpetersäure (*Tiemann* und *Haarmann*, B. XVII, 246; XIX, 1257).

Giebt kein Lacton.

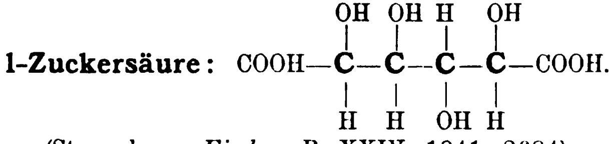
Fp. 185°. Rechtsdrehend. Wasser: p = 4,266. t = 20°. (α)D = +46,12° (B. XX, 1260).

Diäthylester: $C_4H_4(OH)_4(COOC_2H_5)_2$:

Fp. 73°. Sdp. 250°. Wasser: c = 5. (α)D = +35,5°.

Diamid: $C_4H_4O\cdot(OH)_2(CONH_2)_2$:

Fp. 226°. Wasser: c = 5. (α)D = +7,16° (l. c. p. 1264).



(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841, 2684).

Entsteht aus der l-Gluconsäure beim Erwärmen mit Salpetersäure (*Fischer*, B. XXIII, 2621) und ebenso aus der l-Gulonsäure (*Fischer* und *Stahel*, B. XXIV, 534).

Charakteristisch ist das saure Kalisalz $C_6H_9O_8K$ (1 T. Salz löst sich bei 15° in 68 T. Wasser, B. XXIV, 535), dessen wässerige Lösung schwach linksdrehend ist: für p = 5 ist (α)D = ca. —7°, während die gleichstarke Lösung des sauren d-zuckersauren Kalis um ebensoviel nach rechts dreht. Die Drehung wird aber sehr stark, wenn man zu der Salzlösung eine Mineralsäure hinzusetzt und kocht, für p = 5 wurde so erhalten in beiden Fällen im 2 dcm Rohr eine Drehung von +3° (resp. —3°) (*Fischer*, B. XXIII, 2623).

Das unlösliche Doppelhydrazid schmilzt bei 213—214° (B. XXIII, 2622).

i-Zuckersäure: $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

Entsteht durch Vermischen äquivalenter Mengen des sauren d-zuckersauren und l-zuckersauren Kalis, wobei das charakteristische saure i-zuckersaure Kali herauskrystallisiert, oder aus der i-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (*Fischer,* B. XXIII, 2622). Inaktiv.

Das ebenfalls unlösliche Doppelhydrazid schmilzt bei 209 bis 210°.

d-Mannozuckersäure: $COOH—(CHOH)_4COOH$.

(Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1841).

Entsteht durch Oxydation mit Salpetersäure aus der d-Mannonsäure, sowie aus der Mannose (*Fischer,* B. XXIV, 539, 541) und aus Mannit (*Easterfield,* Soc. 59, 306).

Bei der Isolierung entsteht das Lacton $C_6H_6O_6$, das mit $2H_2O$ krystallisiert, die indessen im Vac. über Schwefelsäure entweichen (*Easterfield*).

Fp. 180—190°. 100 T. Wasser bei Zimmertemperatur lösen weniger als 5 T.

Rechtsdrehend. Wasser: $p = 3{,}932$. $t = 23°$. $(\alpha)_D = +201{,}8°$ (B. XXIV, 541).

Das Diamid $(CHOH)_4(CONH_2)_2$ schmilzt bei 189°, das Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$ bei 212°. (B. XXIV, 543 f.).

l-Mannozuckersäure, Metazuckersäure *Kiliani's*:

$COOH—(CHOH)_4—COOH$ (Stereochem.: *Fischer,* B. XXIV, 1841).

Entsteht beim Oxydieren des l-Mannonsäurelactons (Arabinosecarbonsäurelactons) mit Salpetersäure (*Kiliani,* B. XX, 341, 2713).

Existiert als Lacton $C_6H_6O_6 + 2H_2O$. (Konstitution: *Kiliani,* B. XX, 344, 2711); das lufttrockene, krystallwasserhaltige Lacton schmilzt bei 68°, die wasserfreie Substanz gegen 180°; löslich in 8 T. kalten Wassers.

$(\alpha)_D =$ ca. $-200°$ (*Fischer,* B. XXIV, 541).

Giebt mit dem d-Mannozuckersäurelacton das i-Mannozuckersäurelacton (s. u.).

Das Diamid: $(CHOH)_4\langle{}^{CONH_2}_{CONH_2}$, schmilzt bei 189—190° (B. XX, 2712).

Krystallform: *Haushofer* (B. XX, 2712); das

Diphenylhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$ schmilzt bei 212—213° (B. XX, 2714), es hat somit denselben Schmelzpunkt und ist kaum zu unterscheiden von dem der d-Zuckersäure (sowie l-Zuckersäure, d-Mannozuckersäure), dagegen scharf verschieden sind die diacetylierten Lactone (*Kiliani*, B. XXII, 524).

i-Mannozuckersäure: $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

Entsteht beim Zusammenbringen gleicher Teile von d- und l-Mannozuckersäurelacton oder direkt durch Oxydation des i-Mannonsäurelactons mit Salpetersäure (*Fischer*, B. XXIV, 544).

Existiert frei als Lacton $C_6H_6O_6$:

Fp. gegen 190°. Inaktiv in wässeriger Lösung.

Das Diamid $C_6H_{12}O_6N_2$ schmilzt bei 183—185°, das

Doppelhydrazid $C_6H_8O_6(N_2H_2C_6H_5)_2$ zwischen 220—225° (*Fischer*, B. XXIV, 545).

Alloschleimsäure:
$$COOH-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-COOH.$$

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841, 2685).

Entsteht aus Schleimsäure beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin und wandelt sich rückwärts in diese um (*Fischer*, B. XXIV, 2137).

Fp. 166—171°. Eine 8 % wässerige Lösung ist inaktiv (*Fischer*). Es löst sich 1 T. in 10—12 T. kochenden Wassers.

Schleimsäure:
$$COOH-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-COOH.$$

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841, 2685; XXIV, 1247; *van't Hoff-Herrmann*, Lagerung der Atome im Raume, p. 39; Dix années dans l'hist. p. 60; *Carlet*, J. 1860, 250; *Johst-Tollens*, A. 245, 25).

Entsteht durch Oxydation aus schleimigen Produkten, aus Milchzucker, d-Galactose, Raffinose, Dulcit, Melitose, Quercit, l-Galactose.

Bei der Reduktion entsteht i-Galactonsäure (s. d.) (*Fischer*, B. XXV, 1252), beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin tritt Umbildung in Alloschleimsäure (s. o.) auf; entsteht auch aus Taloschleimsäure (s. u.). Versuche, das schleimsaure Natron-Ammon durch Krystallisation in aktive Komponenten zu spalten, blieben erfolglos (*Johst* und *Tollens*,

A. 245, 25); die Säure ist inaktiv durch den symmetrischen Bau der Molekel (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1248), das Schleimsäurelacton ist eine unsymmetrische Molekel und ein Gemisch von gleichen Teilen d- und l-Verbindung, das als Reduktionsprodukt inaktive, spaltbare Galactonsäure liefert (*Fischer*, B. XXV, 1249).

Fp. 213° (A. 227, 230; B. XXIV, 3629); 1 T. löst sich in 60 T. kochenden Wassers. Ist inaktiv, die käufliche Säure enthält aktive Verunreinigungen (*Fischer*, B. XXV, 1249).

Sie giebt ein Lacton, die sogenannte Paraschleimsäure von *Malagutti* (A. 15, 179; *Fischer-Hertz*, B. XXIV, 2141).

Taloschleimsäure: $COOH \cdot (CHOH)_4 \cdot COOH$.

(Stereochem.: *Fischer*, B. XXIV, 1841.)

Entsteht durch Oxydation aus Talonsäure (*Fischer*, B. XXIV, 3625).

Geht beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin in Schleimsäure (Fp. 213°) über. (*Fischer*, B. XXIV, 3628).

Fp. 158°. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Rechtsdrehend:

Wasser. $p = 3{,}84$. $(\alpha)_D = +$ca. $29{,}4^0$ (*Fischer*).
$t = 20^0$.

Dulcit, Dulcose, Dulcin, Melampyrit:

$CH_2OH \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot (CHOH)_2 CH_2OH$.

(*Maquenne*, Bl. 48, 473).

Wird gewonnen aus Pflanzensäften, durch Reduktion von Milchzucker oder d-Galactose mit Natriumamalgam (*Bouchardat*, A. ch. [4], 27, 68), auch aus der l-Galactose (*Fischer* und *Hertz*, B. XXV, 1261). Durch Oxydation liefert er Traubensäure.

Fp. 188,5°. Ist inaktiv (*Biot*); nach *Bouchardat* (A. ch. [4] 27, 67 und 148 ff.) liefert der Dulcit aktive Derivate, weshalb *van't Hoff* (Dix années. etc. p. 60) annimmt, dass derselbe trotz seiner scheinbaren Inaktivität ein optisch aktives System sei. Dass die beobachtete Aktivität der Dulcitderivate nur auf einer Verunreinigung derselben beruht, sprachen *Fischer* und *Hertz* (B. XXV, 1249) aus und bewies ausführlich *Crossley* (B. XXV, 2564), indem gereinigte Präparate von Dulcit auch in kaltgesättigter Boraxlösung keine Ablenkung konstatieren liessen, gleichwie der Diacetyldulcit (Fp. 174,5°) und das Tetracetyldulcitan sich als vollständig inaktiv erwiesen.

Elektrische Leitfähigkeit von Dulcit und Borsäure: *Magnanini*, Gazz. chim. XX, 441.

d-Inosit:

β-Inosit, Sennit, Matezit, Matezodambose.

$$HOHC\langle \begin{matrix} CHOH - CHOH \\ CHOH - CHOH \end{matrix} \rangle CHOH$$ (*Maquenne*).

Entsteht aus α- und β-Pinit[1] $C_7H_{14}O_6$ beim Kochen mit Salpetersäure oder Jodwasserstoff (*Maquenne,* C. r. 109, 812; A. ch. [6] 22, 269).

Wird beim Erhitzen in geschlossenen Gefässen nicht inaktiviert; mit dem l-Inosit in gleichen Mengen zusammengebracht, liefert er den i-Inosit (s. u.).

Krystallisiert wasserfrei oder mit $2H_2O$.

Fp. 247—248°. Wasserfrei: c = 12. (α)D = + 65°,
als Hydrat: (α)D = + 55°,

wobei keine Birotation beobachtet wird (*Maquenne* und *Tanret,* C. r. 110, 86).

Löslichkeit des Hydrates: bei 14° in 2,13 T. Wasser (C. r. 110, 87). Molekulargewichtsbestimmung (nach *Raoult*) ergab die einfache Formel (*Maquenne,* A. ch. [6] 22, 274).

Der Hexacetylester, amorph, hat (α)D = + 9,75°, der Hexabenzoylester: Fp. 252° (C. r. 110, 86 und 87).

l-Inosit:

Aus Querbrachit[2] beim Kochen mit Jodwasserstoff (*Tanret,* C. r. 109, 908).

Krystallisiert nur mit $2H_2O$; Fp. 247°; Löslichkeit: bei 12° in 2,3 T. Wasser;
für die wasserfreie Substanz: (α)D = —65°,
für das Hydrat: (α)D = —55°. (*Maquenne* und *Tanret,* C. r. 110, 86 f.).

Der Hexoacetylester ist amorph und besitzt (α)D = —10, der Hexabenzoylester schmilzt bei 252°. (C. r. 110, 86 f.)

i-Inosit (Racemo-Inosit):

Entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von d- und l-Inosit (*Maquenne* und *Tanret,* C. r. 110, 87).

---

[1]) Pinit, $(OH)_5 \cdot C_6H_6 \cdot OCH_3$: Fp. 186°; (α)D = + 65,51° (*Maquenne,* l. c.).

[2]) Querbrachit, $(OH)_5 \cdot C_6H_6 \cdot OCH_3$: Fp. 186—187°; (α)D = —80° (*Tanret,* l. c.).

Krystallisiert nur wasserfrei; Fp. 253°; löslich bei 15° in 22 T. Wasser. Mit Essigsäureanhydrid entsteht der hexacetylierte Ester vom Fp. 111°, während der Hexabenzoylester bei 217° schmilzt (C. r. 110, 87).

Sämtliche Derivate sind inaktiv.

Meso-Inosit, Phaseomannit, Nucit.

Kommt vor im Muskelfleisch, in den unreifen Bohnen und Erbsen u. a. m. Krystallisiert sowohl wasserfrei, als mit $2H_2O$.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 224° (*Maquenne,* A. ch. [6] 22, 264). Inaktiv.

Löslichkeit des Hydrats: bei 12° in 10 T. Wasser.

Das Hexacetat, $C_6H_6(CH_3COO)_6$, schmilzt bei 211°, das

Hexabenzoat, $C_6H_6(C_6H_5COO)_6$, schmilzt bei 258°. (*Maquenne,* Bl. [2] 48, 58, 162).

Die Lösungswärmen der Inosite: *Berthelot,* C. r. 110, 1244 ff. Der l- und d-Inosit haben die gleiche Lösungswärme. Mischt man die Lösungen behufs Bildung der Racemo-Modifikation, so entsteht keine Wärmeentwicklung, während die Lösungswärme des festen racemischen Inosits um 3,66 Cal. grösser ist; der Meso-Inosit giebt nahezu denselben Wert wie der i-Inosit.

VII. Siebenwertige Alkohole und Derivate.

α-Glucoheptonsäure, Dextrosecarbonsäure von *Kiliani*:

```
           H   H   OH  H   H
           |   |   |   |   |
CH2OH·C—C—C—C—C—COOH.
           |   |   |   |   |
           OH  OH  H   OH  OH
```

(Stereochem.: *Fischer,* A. 270, 65 ff.)

Entsteht aus d-Glucose durch Blausäureaddition (*Kiliani,* B. XIX, 767; *Fischer,* A. 270, 71), auch bei der hydrolytischen Spaltung der Lactose- und Maltosecarbonsäure (*Reinbrecht,* A. 272, 200), sowie beim Erhitzen der β-Glucoheptonsäure (s. u.) mit wässerigem Pyridin auf 140⁰. Bei der Reduktion entsteht α-Glucoheptose (s. u.), bei der Oxydation entsteht inaktive Pentoxypimelinsäure (*Kiliani,* B. XIX, 1916; *Fischer,* A. 270, 91).

Die Säure liefert sehr leicht das

Lacton $C_7H_{12}O_7$:

Fp. 145—148⁰ (*Kiliani,* B. XIX, 770). Linksdrehend.

Wasser: p = 0,4721. $(\alpha)_D = -55{,}3^0$. (*Kiliani*).
t = 17,5⁰.

Krystallform: *Haushofer* (B. XIX, 770 f.)

Das α-Glucoheptonsäurehydrazid schmilzt bei 172⁰.

```
                            H   H   OH  H   H
                            |   |   |   |   |
α-Glucoheptose: CH2OH·C—C—C—C—C—COH.
                            |   |   |   |   |
                            OH  OH  H   OH  OH
```

(*Fischer,* A. 270, 72).

Entsteht aus dem α-Glucoheptonsäurelacton durch Reduktion (*Fischer,* A. 270, 72 f.); durch weitere Einwirkung von Natrium-

amalgam entsteht α-Glucoheptit (s. u.), durch Oxydation mit Brom geht sie zurück in die α-Glucoheptonsäure (A. 270, 76), Blausäureanlagerung liefert α- und β-Glucooctonsäure (s. d.).

Krystallform: *Haushofer* (A. 270, 74). Fp. 180—190°; ist durch Bierhefe nicht vergärbar und schmeckt schwach süss. Zeigt **Linksdrehung** mit Birotation:

Wasser. c = 10. t = 20°. (α)D = —19,7°, als

Enddrehung oder wenn unter Erwärmen gelöst; dagegen hat die in der Kälte bereitete Lösung sofort (α)D = —25°. (*Fischer*, A. 270, 75).

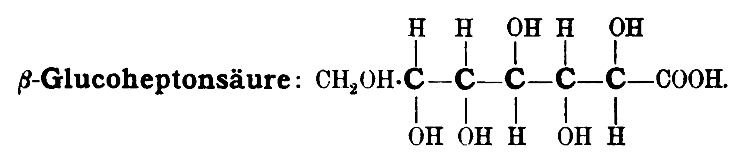
Das α-Glucoheptose-Phenylhydrazon $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$ schmilzt gegen 170°, das Osazon $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ gegen 195° (*Fischer*, A. 270, 77 f.).

α-Glucoheptit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH_2OH$.

Wird gewonnen aus der α-Glucoheptose durch Reduktion mit Natriumamalgam (*Fischer*, A. 270, 80).

Fp. 127—128°. Das reine Präparat ist optisch völlig **inaktiv**, auch bei Boraxzusatz (*Fischer*, A. 270, 81 f.).

Heptacetylglucoheptit ($C_7H_9O_7[C_2H_3O]_7$): Fp. 113—115°, Benzalglucoheptit ($C_7H_{14}O_7 : CHC_6H_5$): Fp. 214°. (A. 270. 83.)



(Stereochem.: *Fischer*, A. 270, 65 ff.)

Ist enthalten in dem Syrup, welcher bei der Darstellung des α-Glucoheptonsäurelactons (aus d-Glucose und Blausäure) nach dem Auskrystallisieren desselben bleibt; wird gereinigt mit Hilfe des Brucinsalzes (*Fischer*, A. 270, 83 ff.).

Wandelt sich sehr leicht in das Lacton um; beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin auf 140° tritt Umlagerung in die α-Glucoheptonsäure (s. o.) ein, durch Reduktion gelangt man zu β-Glucoheptose (s. u.) und durch Oxydation mit Salpetersäure bildet sich aktive **Pentoxypimelinsäure** (s. u.).

Lacton, $C_7H_{12}O_7$, Fp. 151—152° (*Fischer*, A. 270, 85); ist **linksdrehend** und zeigt Birotation:

Wasser. p = 10,05. t = 20°. Endwert (α)D = — 67,7°, der Anfangswert ist höher (A. 270, 85).

Phenylhydrazid $C_7H_{18}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$: Fp. 150—152°.

$$\beta\text{-}\mathbf{Glucoheptose}: CH_2OH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - COH.$$

(Stereochem.: *Fischer,* A. 270, 65 ff, 87).

Entsteht aus dem β-Glucoheptonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (*Fischer,* A. 270, 87).

Syrup. Ihr Phenylhydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2HC_6H_5$, schmilzt gegen 192°; das Osazon, $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, ist im Fp., Krystallform und Löslichkeit identisch mit dem Osazon der α-Glucoheptose (*Fischer,* A. 270, 88).

Aktive **Pentoxypimelinsäure**:

$$COOH \cdot \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - COOH.$$

(Stereochem.: *Fischer,* A. 270, 66, 89.)

Entsteht durch Oxydation der β-Glucoheptonsäure mit Salpetersäure (*Fischer,* A. 270, 89).

Geht in die Lactonsäure $C_7H_{10}O_8$ über; diese schmilzt gegen 177° und ist stark rechtsdrehend:

Wasser. p = 9,972. $(\alpha)_D = +68{,}5°$ (*Fischer,* A. 270, 90).
t = 20°.

d-Galactosecarbonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COOH$.

Entsteht durch Blausäureaddition aus der d-Galactose (*Kiliani,* B. XXI, 915; XXII, 521; *Maquenne,* C. r. 106, 286).

Durch Oxydation mit Salpetersäure resultiert Carboxygalactonsäure (*Kiliani,* B. XXII, 522), durch Reduktion die **Galaheptose** (*Fischer,* XXIII, 936).

Die freie Säure bildet feine Nädelchen, die wasserfrei bei 145° schmelzen und die Formel $C_7H_{14}O_8$ besitzen (*Kiliani,* B. XXI, 917).

Das Lacton $C_7H_{12}O_7$ hat den Schmelzpunkt 149—150° (*Fischer,* B. XXIII, 936).

d-Fructosecarbonsäure, Lävulosecarbonsäure:

$$CH_2OH\cdot\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-(CHOH)_3-CH_2OH.$$

Bildet sich aus gewöhnlicher Lävulose und Blausäure (*Kiliani,* B. XVIII, 3070; XIX, 223, 1914; XXIII, 449).

Bei der Reduktion entstehen zwei Zuckerarten mit anormaler Kette (*Fischer,* B. XXIII, 937), bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Tetrahydroxybutantricarbonsäure (*Kiliani,* B. XXIII, 451; *Düll,* B. XXIV, 350).

Das sich leicht bildende Lacton $C_7H_{12}O_7$ schmilzt gegen 130° und dreht in 6 pCt. wässeriger Lösung stark nach rechts. (*Kiliani,* B. XIX, 1915).

d-Mannoheptonsäure, Mannosecarbonsäure:

$$CH_2OH-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-CHOH\cdot COOH.\ (?)$$

(Stereochem.: *Hartmann,* A. 272, 190).

Entsteht durch Blausäureaddition aus d-Mannose (*Fischer* und *Hirschberger,* B. XXII, 370; *Fischer* und *Passmore,* B. XXIII, 2226).

Durch Reduktion entsteht Mannoheptose (s. u.).

Die Säure ($C_7H_{14}O_8$) schmilzt bei 175°, wobei sie in das Lacton übergeht, Lactonbildung tritt ebenfalls auf beim Abdampfen der wässerigen Lösungen; die Löslichkeit ist gleich 1 : 25 T. Wasser bei 30°, eine solche Lösung dreht ganz schwach nach links (B. XXIII, 2227).

Das Lacton, $C_7H_{12}O_7$, hat den Schmelzpunkt 148—150° und ist linksdrehend:

Wasser. $c = 10.$ $(\alpha)_D^{20} = -74{,}23°$ (B. XXIII, 2228).

Versuche zur Spaltung der Säure mittelst Krystallisation der Strychnin- und Brucinsalze erfolglos; Oxydation mit Salpetersäure führt zu einer linksdrehenden Pentoxypimelinsäure (*Hartmann,* A. 272, 194 ff.).

d-Mannoheptose: $CH_2OH\cdot(CHOH)_5\cdot COH$.

Bildet sich aus dem d-Mannoheptonsäurelacton durch Reduktion mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (*Fischer* und *Passmore,* B.

XXIII, 2228), aus dem Perseït (s. u.) durch vorsichtige Oxydation. Bei weiterer Reduktion entsteht d-Mannoheptit (s. u.), bei der Blausäureaddition Mannoctonsäure (s. d.).

Fp. 134—135°. Rechtsdrehend, zeigt Polyrotation:

Wasser. c = ca. 11. t = 20°. $(\alpha)_D = +85{,}05^0$ Anfangsdrehung, welche nach 24 h sank auf konstant $(\alpha)_D = +68{,}64^0$ (B. XXIII, 2230).

Ihr Hydrazon, $C_7H_{14}O_6 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, schmilzt bei 197—200° und zeigt in Salzsäure, sofort gemessen, keine Drehung (B. XXIII, 2230).

d-Mannoheptosazon, $C_7H_{12}O_5(N_2H \cdot C_6H_5)_2$, schmilzt gegen 200° und weist in Eisessiglösung Rechtsdrehung auf (B. XXIII, 2231).

d-Mannoheptit, Perseït: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH_2OH$.

Kommt vor im Laurus persea. Von *Maquenne* (A. ch. [6] 19, 1 ff.) als ein siebenwertiger Alkohol $C_7H_{16}O_7$ erkannt und von *Fischer* synthetisch gewonnen durch Reduktion des d-Mannoheptonsäurelactons (B. XXIII, 936) oder der d-Mannoheptose (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2231). Geht durch vorsichtige Oxydation wieder zurück in die Mannoheptose (s. o.).

Fp. 188°. 100 T. wässeriger Lösung bei 14° enthalten 6,3 T. Perseït.

Die wässerige Lösung ist inaktiv; bei Zusatz von Borax (gesättigte Lösung) tritt schwache Rechtsdrehung auf: c = 8. $(\alpha)_D = +4{,}75^0$ (B. XXIII, 2232).

l-Mannoheptonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5COOH$.

Entsteht durch Blausäureanlagerung aus der l-Mannose (*Smith*, A. 272, 183).

Lässt sich zu der l-Mannoheptose reduzieren (s. u.).

Das Lacton, $C_7H_{12}O_7$, schmilzt bei 153—154°, ist rechtsdrehend:

Wasser: p = 5,27. t = 20°. $(\alpha)_D = +75{,}15^0$ (*Smith*, A. 272, 184).

Das Hydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$, schmilzt gegen 220° (*Smith*).

l-Mannoheptose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COH$.

Bildet sich durch Reduktion des l-Mannoheptonsäurelactons mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (*Smith*, A. 272, 186). Durch Reduktion geht sie über in l-Mannoheptit (s. u.); besitzt keine Fähigkeit, mit Bierhefe zu gären.

Pulver. Das Hydrazon schmilzt bei 196°, das Osazon $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2H \cdot C_6H_5)_2$ gegen 203°.

l-Mannoheptit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH_2OH$.

Bildet sich bei der Reduktion der l-Mannoheptose (*Smith,* A. 272, 189). Vereinigt sich mit dem d-Mannoheptit zu optisch inaktivem Heptit, ist also das optische Isomere des Perseïts.

Fp. 187° (korr.).

i-Mannoheptonsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COOH$.

Sie entsteht entweder durch Kombination der d- und l-Mannoheptonsäure, oder durch Blausäureaddition an die i-Mannose (*Smith,* A. 272, 185).

Beim Abdampfen der wässerigen Lösungen geht sie in das Lacton über, durch dessen Reduktion i-Mannoheptose erhalten wird (s. u.).

Lacton, $C_7H_{12}O_7$, Fp. 85°.

Hydrazid, $C_{13}H_{20}N_2O_7$, Fp. 225°.

i-Mannoheptose: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot COH$.

Entsteht durch Reduktion des i-Mannoheptonsäurelactons (*Smith,* A. 272, 188).

Inaktiver, mit Bierhefe nicht vergärbarer Syrup, dessen Hydrazon bei 175–177°, dessen Osazon $C_7H_{12}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ bei 210° schmilzt (*Smith*).

i-Mannoheptit: $CH_2OH \cdot (CHOH)_5 \cdot CH_2OH$.

Entsteht beim Zusammenbringen gleicher Quantitäten der optischen Antipoden, sowie durch Reduktion der i-Mannoheptose (*Smith,* A. 272, 189 f.).

Fp. 203° (korr.). Inaktiv.

Rhamnoheptonsäure: $CH_3 \cdot (CHOH)_6COOH$.

Bildet sich aus Rhamnohexose durch Blausäureaddition (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3106).

Durch Reduktion erhält man die Rhamnoheptose (s. u.). Beim Eindampfen der wässerigen Lösungen entsteht das Lacton $C_8H_{14}O_7$, das bei 160° schmilzt und rechtsdrehend ist:

Wasser. c = 10,04. $(\alpha)_D = +55{,}6°$ (*Fischer* und *Piloty*).
t = 20°.

Das Hydrazid, $C_8H_{15}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$, schmilzt gegen 215°.

Rhamnoheptose: $CH_3(CHOH)_6 \cdot COH$.

Entsteht durch Reduktion des Rhamnoheptonsäurelactons (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3107). Durch Blausäureaddition entsteht Rhamnooctonsäure (s. d.).

Syrup, der zu glasiger Masse eintrocknet und rechtsdrehend ist:

Wasser: c = 9,4. t = 20°. $(\alpha)_D$ = ca. 8,4° (B. XXIII, 3108).

Hydrazon, $C_8H_{16}O_6(N_2HC_6H_5)$, Fp. gegen 200°;

Osazon, $C_8H_{14}O_5 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, Fp. gegen 200°.

VIII. Achtwertige Alkohole und Derivate.

$$\alpha\text{-}\mathbf{Glucooctonsäure}:\ CH_2OH \cdot \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\underset{(?)}{CHOH} \cdot COOH.$$

(*Fischer,* A. 270, 68 93).

Bei der Behandlung der α-Glucoheptose mit Cyanwasserstoff entstehen zwei Stereoisomere, die α- und β-Glucooctonsäure, wobei die α-Säure das Hauptprodukt der Reaktion darstellt (*Fischer,* A. 270, 92).

Beim Eindampfen der freien (wässerigen) Säurelösung tritt Lactonbildung (Anhydrisierung der Säure) ein; bei der Reduktion geht das Lacton in α-Glucooctose (s. u.) über; beim Erhitzen mit wässerigem Pyridin auf 140° lagert sich die α-Säure in die β-Glucooctonsäure um.

Lacton $C_8H_{14}O_8$:

Fp. 145—147°. Rechtsdrehend:

Wasser. $p = 10{,}405$. $t = 20°$. $(\alpha)_D = +45{,}9°$ (*Fischer,* A. 270, 94).

Phenylhydrazid schmilzt gegen 215°.

$$\alpha\text{-}\mathbf{Glucooctose}:\ CH_2OH \cdot \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{C}}-\underset{(?)}{CHOH}\,COH.$$

Entsteht bei der Behandlung des α-Glucooctonsäurelactons mit Natriumamalgam und Schwefelsäure (*Fischer,* A. 270, 95). Durch Blausäureaddition gelangt man zu zwei isomeren Gluconon준onsäuren (s. d.), durch Reduktion entsteht α-Glucooctit.

Krystallisiert mit $2H_2O$; das Hydrat schmilzt bei 93°, schmeckt süss, ist durch Bierhefe nicht vergärbar, dreht nach **links** und zeigt Birotation:

Wasser. p = 6,496 (Hydrat). t = 20°. (α)D = —43,9°, oder auf den wasserfreien Zucker berechnet (α)D = —50,5°. (A. 270, 97).

Der Anfangswert war nahezu der doppelte.

Das Phenylhydrazon $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$ schmilzt gegen 190°, und das Phenylosazon $C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ gegen 210—212°.

```
                    H   H   OH  H   H
                    |   |   |   |   |
α-Glucooctit: CH2OH·C—C—C—C—C—CHOH·CH2OH.
                    |   |   |   |   |
                    OH  OH  H   OH  OH
```

Bildet sich bei der Reduktion der α-Glucooctose (*Fischer,* A. 270, 98).

Feine, weisse Nadeln, Fp. 141°, sehr leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend:

Wasser. p = 10,24. (α)D = +2,0°.
t = 20°.

Bei Zusatz der gleichen Menge von trockenem Borax stieg die Drehung derselben Lösung auf das dreifache. (*Fischer,* A. 270, 99).

```
                         H   H   OH  H   H
                         |   |   |   |   |
β-Glucooctonsäure: CH2OH·C—C—C—C—C—CHOH·COOH.
                         |   |   |   |   |     (?)
                         OH  OH  H   OH  OH
```

(Stereochemisches: *Fischer,* A. 270, 68, 99).

Entsteht neben der α-Glucooctonsäure bei der Blausäureanlagerung an die α-Glucoheptose, bei 25° in sehr geringer, bei höheren Temperaturen in grösserer Menge (*Fischer,* A. 270, 100). Das Barytsalz der α-Säure ist krystallinisch, während aus den Mutterlaugen das β-glucooctonsaure Barium als Gummi erhalten wird, aus welchem durch Schwefelsäure unter Wasserverlust das Lacton resultiert, — dasselbe entsteht auch beim Erhitzen des α-Glucooctonsäurelactons mit wässerigem Pyridin auf 140° (*Fischer,* A. 270, 101).

Lacton $C_8H_{14}O_8$:

Fp. 186—188°. Rechtsdrehend:

Wasser. c = 9,4. t = 20°. (α)D = +23,6°.

Das β-Octonsäurelacton wird durch Natriumamalgam in den entsprechenden Zucker (β-Octose) übergeführt (*Fischer,* A. 270, 101).

Rhamnooctonsäure: $CH_3(CHOH)_7COOH$.

Entsteht durch Addition von Blausäure an Rhamnoheptose (s. d.) (*Fischer* und *Piloty,* B. XXIII, 3109).

Verwandelt sich beim Abdampfen der Lösung in das Lacton, $C_9H_{16}O_8$, dessen Fp. 171—172° ist; linksdrehend:

Wasser. p = 4,762. t = 20°. (α)D = —50,8° (B. XXIII, 3827).

Das Phenylhydrazid $CH_3(CHOH)_7 \cdot CON_2H_2C_6H_5$ schmilzt gegen 200°. Durch Reduktion des Rhamnooctonsäurelactons entsteht

Rhamnooctose,

deren Osazon gegen 216° schmilzt (*Fischer* und *Piloty*, B. XXIII, 3110).

d-Mannoctonsäure: $CH_2OH(CHOH)_6 \cdot COOH$.

Resultiert aus d-Mannoheptose (s. d.) durch Blausäureaddition (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2233).

Durch Reduktion geht sie über in d-Mannoctose (s. u.).

Das Lacton $C_8H_{14}O_8$ schmilzt zwischen 167—170° und ist linksdrehend:

Wasser. c = ca. 12. t = 20°. (α)D = —43,58° (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2234).

Das Hydrazid $C_8H_{15}O_8 \cdot N_2H_2C_6H_5$ schmilzt gegen 243°.

d-Mannoctose: $CH_2OH(CHOH)_6COH$.

Bildet sich durch Reduktion des d-Mannoctonsäurelactons mit Natriumamalgam (*Fischer* u. *Passmore*, B. XXIII, 2234). Blausäureaddition liefert d-Mannononsäure (s. d.), Reduktion führt zu d-Mannoctit (s. u.).

Syrup. Schmeckt rein süss, wird durch Bierhefe nicht in Gärung versetzt und ist schwach linksdrehend:

(α)D^{20} = —3,3° (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2234).

Das Hydrazon $C_8H_{16}O_7 \cdot N_2HC_6H_5$ schmilzt gegen 212°, das Osazon $C_8H_{14}O_6 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$ gegen 223° (B. XXIII, 2235).

d-Mannoctit: $CH_2OH(CHOH)_6CH_2OH$.

Entsteht durch Reduktion der d-Mannoctose mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2235).

Unterscheidet sich durch seine geringe Löslichkeit und den hohen Schmelzpunkt (258°) von allen bekannten mehrwertigen Alkoholen. (B. XXIII, 2236.)

— — — — —

IX. Neunwertige Alkohole und Derivate.

Gluconononsäure: $C_9 \cdot H_{18}O_{10}$.

Bei der Behandlung der α-Glucooctose mit Blausäure entstehen zwei, höchst wahrscheinlich isomere Säuren, von denen die eine ein schwer lösliches Bariumsalz, sowie ein charakteristisches Hydrazid ($C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$, Fp. 234°) liefert; aus dem mit Schwefelsäure zerlegten Bariumsalz resultiert ein farbloser Syrup: ein Gemisch von Nononsäure und Lacton, das stark rechtsdrehend ist (*Fischer*, A. 270, 103). Bei der Reduktion dieses Syrups entsteht die

Glucononose: $C_9H_{18}O_9$

als ebenfalls farbloser Syrup, der schwach rechtsdrehend gefunden wurde (*Fischer*, A. 270, 105). Charakteristisch für die Nonose sind die Hydrazinverbindungen: Glucononosephenylhydrazon, Fp. 195 bis 200°, und das Phenylosazon $C_9H_{16}O_7 \cdot (N_2HC_6H_5)_2$, Fp. 220 bis 223°.

Durch Bierhefe nicht vergärbar (*Fischer*, A. 270, 106; vergl. dagegen B. XXIII, 2138). Aus der Nonose entsteht durch Reduktion

Gluconononit: $C_9H_{20}O_9$.

Krystallisiert aus heissem Wasser in Tafeln oder Prismen und schmilzt gegen 194° (*Fischer*, A. 270, 107).

d-Mannononsäure: $CH_2OH \cdot (CHOH)_7COOH$.

Bildet sich aus dem d-Mannoctose (s. d.) durch Blausäureaddition (*Fischer* und *Passmore*, B. XXIII, 2236). Durch Reduktion wird die l-Mannononose (s. u.) erhalten.

Das Lacton $C_9H_{16}O_9$ hat den Fp. 175—177° und dreht nach links:

Wasser. c = 10. t = 20°. $(\alpha)_D = -41{,}0°$ (B. XXIII, 2237).

Das Hydrazid $C_9H_{17}O_9 \cdot N_2H_2C_6H_5$ schmilzt gegen 254°.

d-Mannononose: $C_9H_{18}O_9$.

Entsteht durch Reduktion des d-Mannonononsäurelactons (*Fischer* und *Passmore,* B. XXIII, 2237).

Krystallinisch. Gärt mit Bierhefe ebenso leicht wie die Mannose oder der Traubenzucker; sie ist dem letzteren zum Verwechseln ähnlich, — dieselbe prozentische Zusammensetzung, nahezu das gleiche Drehungsvermögen, ähnlicher Schmelzpunkt und ebenfalls vergärbar (zu Alkohol). Die Vergärbarkeit fehlt den Pentosen (Arabinose und Xylose), sowie der Mannoheptose, Mannooctose, α-Glucoheptose, α-Glucooctose und auch der Gluconononose, sodass nicht alle Nonosen (bezw. die Zuckerarten, deren Kohlenstoffgehalt durch drei teilbar ist: *E. Fischer,* B. XXIII, 2238) von der Hefe bevorzugt werden, sondern diese Eigenschaft sich als eine Funktion der Konfiguration darstellt.

$(\alpha)_D^{20}$ = ca. $+50{,}0^{\circ}$ (*Fischer* und *Passmore,* B. XXIII, 2239).

Das Hydrazon $C_9H_{18}O_8 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$ schmilzt gegen 223°, das Osazon gegen 217°. (B. XXIII, 2237), — beide bilden somit charakteristische Unterscheidungen von dem Traubenzucker.

X. Biosen und Triosen.

Rohrzucker, $(C_6H_7O[OH]_4)_2O$, Saccharose, Saccharobiose:

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \\
CH_2\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH \quad CH_2OH\cdot C\cdot CHOH\cdot CHOH\cdot CH\cdot CH_2OH. \\
\qquad O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O
\end{array}
$$

(*Tollens,* B. XVI, 923.)

Kommt im Pflanzenreich vor. Fp. 160—161° (*Berzelius,* P. 47, 321), 180° (*Péligot,* A. ch. 67, 113). Krystallisiert in monoklinen, häufig hemiëdrischen Krystallen.

Seebeck fand 1816, dass Rohrzuckerlösungen auf das polarisierte Licht von Einfluss seien und legte somit den Grund zu der später von *Biot* angegebenen optischen Saccharimetrie (*Hesse,* A. 176, 95).

Krystallisierter Rohrzucker ist nach *Biot* (Mém. de l'Acad. 13, 39, 126; 15, 625, 706) inaktiv; gleichwohl nahm dieser Forscher an, dass die Eigenschaft der Zirkularpolarisation der Zuckermolekel innewohne und nur infolge besonderer Lagerung der Molekeln bei der Krystallisation nicht zum Ausdruck gelangen könne, — sobald aber dieses Hindernis durch Schmelzen oder Lösen des Zuckers beseitigt werde, lasse sich die genannte Eigenschaft an demselben sofort wieder konstatieren. Der Rohrzucker war der erste Körper, dessen spezifische Rotation *Biot* (Mém. de l'Acad. 2, 41 [1819]; 13, 39 [1832]) ermittelte; dabei fand er, dass bei gleicher Röhre die Ablenkungswinkel direkt proportional dem Zuckergehalt der Lösungen sich verhielten, somit für (α) immer der nämliche Wert resultierte, unabhängig von der Konzentration der Flüssigkeit.

Dass die Angaben *Biot*'s über die Rotation des Rohrzuckers in geschmolzener und gelöster Form, wegen der Unreinheit seines Präparats, nicht genau seien, zeigte *Dubrunfaut* (C. r. 42, 901), der für Lösungen $(\alpha)j = +73{,}84^0$ fand, und *Gélis* (C. r. 48, 1062), welcher für geschmolzenen Zucker $(\alpha)_D = +35$ bis 38^0 beobachtete (s. auch

Mitscherlich, P. 55, 222). *Tollens* (B. X, 1413) wiederholte den *Biot*'schen (Mém. de l'Acad. 13, 130) Versuch mit nahezu denselben Ergebnissen: hatte *Biot* für geschmolzen gewesenen, wasserfreien Rohrzucker im Mittel $(\alpha)r = +42{,}45^0$ für denselben Zucker aber in 50 % wässeriger Lösung $(\alpha)r = +44{,}34^0$ ermittelt, so fand *Tollens* für den geschmolzenen Zucker wasserfrei $(\alpha)D = +46{,}91^0$, für denselben Zucker aber in 10 % Lösung $(\alpha)D = +48{,}00^0$; in beiden Fällen ist die Drehung in Lösung stärker gegenüber der für dasselbe Präparat in fester Form ermittelten Rotation, — sämtliche Werte sind aber viel geringer, als die für den krystallinischen Zucker in wässerigen Lösungen erhalten, was mit der durch das Schmelzen bewirkten Veränderung (Zersetzung) dieses Körpers zusammenhängt, durch andauerndes Schmelzen erniedrigt sich $(\alpha)D$ selbst bis zu $+26^0$.

Durch sehr langes Kochen mit Wasser wird Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker verwandelt (*Pélouze* und *Malagutti,* A. ch. 59, 416), bei 3stündigem Erhitzen im Wasserbad ist das Rotationsvermögen schon um $3^1/_2$ bis 4 % geringer (*Maumené,* C. r. 39, 914) und geht allmälig in Linksdrehung über (*Soubeiran*). Die Rechtsdrehung geht ebenfalls in Linksdrehung über beim Stehenlassen oder Erwärmen des Zuckers mit verdünnten Säuren, welche Umwandlung (Inversion) für je 100^0 ursprünglicher Rechtsdrehung 38^0 Linksdrehung giebt, und zwar bewirken stärkere Säuren bei gleicher Menge rascher als schwache Säuren, dieselbe Säure aber, um so schneller diese Umwandlung, je höher die Temperatur ist (*Biot,* C. r. 15, 528; 17, 757); von äquivalenten Mengen invertieren Schwefelsäure $>$ als Weinsäure $>$ als Citronensäure $>$ als Essigsäure (*Buignet,* Nouv. A. ch. 61, 243).

«Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet»: *L. Wilhelmy,* P. 81, 413 ff. (1850),[1]) — weitere Arbeiten über diese Gesetzmässigkeiten: *Löwenthal* und *Lenssen, Behr, Ostwald, Spohr, Arrhenius, Wohl* u. a. (Litteratur, *Wohl,* B. XXIII, 2085), sowie *Urech* (B. XIII, 1696; XV, 2130; XVI, 762; XVII, 2165; XX, 1836).

Monier (C. r. 56, 663) fand, dass beim Kochen von Rohrzuckerlösungen nur dann erhebliche Mengen von Invertzucker gebildet werden, wenn freie Säure zugegen ist.

J. Weisberg (Zb. 1892, II, 458) konnte bestätigen, dass man Zuckerlösungen in Glaskolben, mit Rückflusskühler oder unter Ersatz des verdampften Wassers, stundenlang auf 100—105^0 erhitzen kann, ohne dass eine Abnahme der Drehung eintritt; so war für $p = 3{,}7$ in 3 bis $5^1/_4$ h keine, bei $p = 22{,}5$ (Sdp. 102^0) in 2—3 h nur eine geringe Aenderung wahrnehmbar; setzt man dagegen einen Tropfen

[1]) Neue Ausgabe in *Ostwald*'s Klassiker, No. 29. Leipzig, 1891.

Essigsäure hinzu, so erfolgt rasche Abnahme und nach einigen Stunden Umkehr der Drehung.

Béchamp (A. ch. [3] 54, 28; Bl. [3] 9, 21) konstatierte, dass wässerige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur an sich keine Inversion erfahren und falls eine solche spontan auftritt, wohl Mikroorganismen ihre Ursache bilden. Dass die Kohlensäure ebenfalls auf Zuckerlösungen einwirken kann, beweisen die folgenden Angaben: *Malagutti* giebt an, dass Zuckerlösungen in Berührung mit Kohlensäure keine Veränderung der Drehung erfahren; *Lund* dagegen fand, dass beim Erwärmen in einer Kohlensäureatmosphäre Zuckerlösungen langsam invertiert werden; *v. Lippmann* (und *Scheibler*) (B. XIII, 1823) konstatierte, dass trockener Rohrzucker durch Kohlensäure selbst nach sechs Monaten keine Einwirkung erfährt; wird der Zucker gelöst in mit Kohlensäure bei Zimmertemperatur gesättigtem Wasser, so ist bei sofortiger Messung keine Drehungsänderung, beim Stehen jedoch schon nach kurzer Zeit eine Drehungsverminderung, nach 100 Tagen eine Drehung $(\alpha)_D = \pm 0^0$ und nach 150 Tagen die Drehung des reinen Invertzuckers zu beobachten; die vollständige Inversion tritt schon nach kurzer Zeit ein, falls unter Druck gearbeitet wird.

Landolt (J. 1885, 2141) untersuchte den Einfluss elektrischer Ströme auf Zuckerlösungen.

Ausser den schon zitierten Angaben über das Rotationsvermögen des Rohrzuckers liegen ältere Werte noch vor von *Oudemans* (P. 148, 350; A. 166, 69), *Arndtsen* (A. ch. [3] 54, 403), *Stefan* (Sitzungsb. Wien. Acad. 52, II, 486), *Weiss* (Sitz. Wien. Acad. 69, III, 162), *Tuchschmidt* (J. pr. [2] 2, 235), *Bakhoven* (J. pr. [2] 8, 277), *Calderon* (C. r. 83, 393), *Krecke* (Dissert. *Utrecht* 1867), *Girard de Luynes* (C. r. 80, 1354), *Clerget* (A. ch. [3] 26, 175); die spezifische Drehung für verschiedene Strahlen wurde von *Arndtsen* (l. c.) und *Stefan* (l. c.) untersucht. Auf Grund der Angaben dieser Forscher war man geneigt, dem Rohrzucker ein für alle Fälle unveränderliches Drehungsvermögen zuzuschreiben: zwar hatten schon *Biot* (Mém. de l'Acad. 13, 125) und *Arndtsen* (C. r. 42, 738) Beobachtungen gemacht, welche den Rückschluss gestatteten, dass Konzentrationsänderungen auch Drehungsänderungen bedingen, indessen erklärte *Biot* die geringen Abweichungen durch Beobachtungsfehler; dass auch die Temperatur ohne Einfluss sei, hatte *Tuchschmidt* (l. c.) aus seinen Versuchen geschlossen, und dass keine Drehungsänderung eintritt, wenn statt Wasser fünfzigprozentiger Alkohol zum Lösen benutzt wird, zeigte *Oudemans* (l. c.). Dass diese Ansicht von der Unveränderlichkeit der spezifischen Rotation des Zuckers falsch ist, zeigte zuerst *Hesse* (A. 176, 97), indem bei 15^0 für Wasser und $c = 1$ bis $c = 10$, $(\alpha)_D = +67{,}95^0$ bis $+66{,}50^0$ schwankte, wofür folgende Gleichung gilt:

$t = 15^0$. $c = 0$ bis 10.

$$(\alpha)_D = +68{,}65 - 0{,}828c + 0{,}115415c^2 - 0{,}00541666c^3;$$

über $c = 10$ hinaus wird das Drehungsvermögen nahezu konstant; 50 % Alkohol hat im Verhältnis zu Wasser keinen Einfluss auf das Rotationsvermögen, ebenso 50 % Schwefelsäure, wenn die Lösung frisch bereitet und nicht erwärmt wurde, wogegen Natron die Drehung stark vermindert (*Hesse*, A. 176, 98).

Weitere, sehr exakte Forschungen über den Einfluss der Konzentration rühren von *Tollens* (B. X, 1403) und *Schmitz* (B. X, 1414) her, aus welchen sich ergiebt, dass es überhaupt keine konstante spezifische Drehung giebt und bis herab zu einer 100prozentigen Lösung eine ständige Aenderung (kleine Abnahme) der Rotation stattfindet. *Schmitz* formuliert seine Resultate folgendermassen: $t = 20^0$, bezogen auf den Wassergehalt $q = 35-98$,

$$(\alpha)_D = 64{,}156 + 0{,}051596q - 0{,}00028052q^2;$$

oder bezogen auf die Konzentration $c = 10$ bis 86,

$$(\alpha)_D = 66{,}453 - 0{,}00123621c - 0{,}000117037c^2.$$

Die *Tollens*'sche, für alle Konzentrationen geltende Gleichung lautet (B. X, 1410; B. XVII, 1757):

$t = 20^0$.

$$(\alpha)_D = +66{,}386 + 0{,}015035p - 0{,}0003986p^2,$$

oder $$(\alpha)_D = +63{,}9035 + 0{,}0646859q - 0{,}0003986q^2.$$

Hiernach ist bei unendlicher Verdünnung ($p = 0$ oder $q = 100$): $(\alpha)_D = +66{,}386^0$, für $p = 10$: $(\alpha)_D = 66{,}496^0$; ist $p = 18{,}86$, so ist $(\alpha)_D = +66{,}528^0$, alsdann ist der höchste Betrag der spezifischen Drehung erreicht, da bei wachsendem Prozentgehalt ein Sinken auftritt, z. B. $p = 37{,}72$: $(\alpha)_D = +66{,}386^0$, — schliesslich ist für $p = 100$ oder $q = 0$, d. h. für den wasserfreien Zucker

$(\alpha)_D = +63{,}903^0$, während nach *Schmitz*
$(\alpha)_D = +64{,}156^0$.

Thomsen (B. XIV, 1652) giebt dem *Tollens*'schen Ausdruck eine kleine Aenderung und nähert ihn dadurch noch mehr der Formel von *Schmitz*. *Landolt* (B. XXI, 196) giebt eine aus den Beobachtungswerten der beiden obengenannten Forscher berechnete Formel, die für $t = 20^0$ und c bis 30 gilt:

$$(\alpha)_D = 66{,}669 - 0{,}009545c.$$

Spezifische Drehung ganz verdünnter Lösungen. Aus seinen Messungen an Lösungen von 5 bis 1 % schliesst *Tollens* (B. XVII, 1751 f.), dass mit zunehmender Verdünnung eine kleine Verminderung der Drehung zu konstatieren sei; *Pribram* (B. XX, 1489), welcher Lösungen von $p = 3{,}659$ bis $p = 0{,}222$ untersuchte, konnte ebenfalls eine regelmässige Abnahme der Drehung mit der Verminderung des Zuckergehaltes nachweisen. Dagegen fanden *Nasini* und *Villavecchia* (G. 22, 97), dass für ganz verdünnte Lösungen ($p = 1{,}2526$ bis $p = 0{,}3351$) mit zunehmender Verdünnung eine Zunahme der Drehung stattfindet, was durch folgende Gleichung wiedergegeben werden kann:

$$(\alpha)_D = 69{,}962 - 4{,}86958p + 1{,}86145p^2.$$

Einfluss der Temperatur. *Mitscherlich* (Berl. Acad. Ber. 1842, 150) hatte gefunden, dass schwaches Erwärmen oder Abkühlen ohne Einfluss auf die Drehung sei, was auch *Hesse* (A. 176, 97) bestätigt; diese Frage schien endgiltig entschieden zu sein seit den schon oben erwähnten Versuchen von *Tuchschmidt* (J. pr. [2] 2, 244), durch welche konstatiert wurde, dass thatsächlich das Drehungsvermögen von der Temperatur unabhängig sei, indem kleine, zu beobachtende Differenzen lediglich durch die Ausdehnung der Lösung, bezw. Aenderung des spezifischen Gewichts bedingt werden.

Dagegen hatte schon 1846 *Dubrunfaut* eine Abnahme der Drehung mit steigender Temperatur beobachtet, was neuerdings von *Clément W. Andrews* (Moniteur scientif. [4] 3, 1366; Zb. 1890, I, 20) bestätigt wurde; es liess sich eine Aenderung der spezifischen Drehung pro Thermometergrad um 0,0114 (für $c = 15$ und 26) nachweisen. Diese Beziehung zwischen Drehung und Temperatur wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$(\alpha)_D{}^t = (\alpha)_D{}^{20} - 0{,}0114\ (t - 20).$$

Zu dem schon oben erwähnten Einfluss inaktiver Stoffe auf die spezifische Drehung des Rohrzuckers seien noch folgende Angaben gemacht: Der Einfluss der Alkalien ist von *Sostmann* (J. 1866, 666; Kali, Natron), *Pellet* (J. 1877, 188; Kali, Natron, Ammoniak—), *Müntz* (Zeitschr. Ver. f. Rübenz.-Ind. 1876, 735 f; Erdalkalien), *Bodenbender* (dieselbe Zeitschr. 1865, 167; Erdalkalien), *Thomsen* (B. XIV, 1647) studiert worden, wobei eine durch diese Substanzen hervorgerufene Drehungsverminderung sich ergab; das gleiche Resultat bewirkt die Gegenwart von Alkalisalzen: Kalium-, Natrium- und Ammoniumcarbonat, Natriumphosphat (*Sostmann, Pellet*); Kochsalz, Soda, Borax (*Müntz*). Bleiessig ist fast ohne Einfluss. Dagegen wirkt Ammoniak erhöhend, falls davon gegen 16 % oder darüber vorhanden sind (*Ost*, N. Zeitschr. f. Rübenind. 9, 42). Ueber den Einfluss von $MgCl_2$,

$CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, sowie LiCl, NaCl, KCl hat *Farnsteiner* (B. XXIII, 3570) Versuche angestellt, aus denen sich ergiebt, dass durch alle Salze die spezifische Drehung ebenfalls herabgedrückt wird, und zwar ist diese Depression umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Salze. In Mischungen von resp. Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Wasser gelöst, dreht Rohrzucker um ein geringes stärker, als in wässeriger Lösung (*Tollens,* B. XIII, 2303).

Rohrzuckeroctacetat: $C_{12}H_{14}(CH_3CO)_8O_{11}$.

Aus Rohrzucker und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat entstehend: Nadeln vom Fp. 67° (*Herfeld* und *Niedschlag,* Chemiker-Zeit. 1887, Repert. p. 139).

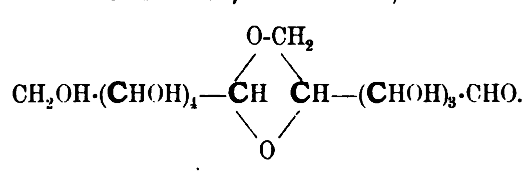
$(\alpha)_D = +38{,}36^0$ (*Demole,* B. XII, 1936).

Invertzucker:

Grösse der Drehung: *v. Lippmann,* B. XIII, 1824; *Landolt,* B. XIII, 2335, XXI. 200; *Ost,* B. XXIV, 1636.

Einfluss der Säuren und Temperatur: *Gubbe,* B. XVIII, 2207.

Milchzucker, Lactobiose, Lactose:



(*Fischer,* B. XXI, 2633).

Krystallisiert wasserfrei oder mit $1H_2O$ und verliert nicht das Wasser bei 100°. Fp. 203,5° (*Lieben,* J. pr. 68, 407).

Wird aus der Milch der Säugetiere gewonnen.

Bei vorsichtiger Oxydation mit Brom entsteht die syrupförmige **Lactobionsäure** $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Galactose und Gluconsäure gespalten wird (*Fischer* und *Meyer,* B. XXII, 362 f.); bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure, Zuckersäure und bei weiterer Reaktion Weinsäure, Traubensäure u. a. (*Liebig,* A. 113, 1; *Hornemann,* J. 1863, 381); bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd entsteht Galactonsäure (s. d.); durch Blausäureaddition erhält man **Lactosecarbonsäure** $C_{12}H_{23}O_{11}\cdot COOH$, eine glasige Masse, die mit 5 prozent. Schwefelsäure erhitzt in Galactose und α-Glucoheptonsäure zerfällt (*Reinbrecht,* A. 272, 189 f.); beim Stehen mit Kalkhydrat entsteht Iso- und Metasaccharin-

säure (s. d.); bei der Reduktion mit Natriumamalgam resultieren Mannit, Dulcit, Milchsäure u. a. (*Bouchardat,* A. ch. [4] 27, 75, 95).

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Milchzucker unter Wasseraufnahme invertiert, indem Galactose und Dextrose entstehen (*Pasteur,* C. r. 42, 347; *Dubrunfaut,* C. r. 42, 228; besonders *Kent* und *Tollens,* A. 228, 224, woselbst frühere Litteratur).

Die wässerige Lösung des Milchzuckers ist rechtsdrehend; sie zeigt eine veränderliche Rotation, indem die Lösung frisch bereitet ein höheres Drehungsvermögen besitzt, als nach einiger Zeit — Zusatz von Säuren beschleunigt die Verminderung und das Konstantwerden der Drehung, bei 0° ist die Aenderung langsam, durch Erhitzen jedoch schon nach 2 Minuten beendet (*C. O. Erdmann,* J. 1855, 671). Im Moment der Auflösung ist das Drehungsvermögen $^8/_5$mal grösser, als bei demselben Zucker, wenn er einige Zeit in Lösung war (*Dubrunfaut,* C. r. 42, 228. 1856):

Endwert $(\alpha)j = +60{,}28^0$ (*Biot,* C. r. 42, 349),
$(\alpha)j = +59{,}3^0$ (*Berthelot,* Chimie organ. t. 2).
$(\alpha)j = +56{,}4^0$ (*Erdmann*).

Man kann nach *Hesse* (A. 176, 98) und *Schmöger* (B. XIII, 1915; XIV, 2121; XXV, 1455) folgende Modifikationen des Milchzuckers unterscheiden:

I. α-Milchzucker, der gewöhnliche, krystallisierte Zucker, der aus Wasser und Alkohol als $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ sich abscheidet, bei 10° lösen 85,45 Teile Wasser 14,55 Teile. Seine in der Kälte frisch bereitete Lösung dreht nach *Dubrunfaut* (s. o.) $^8/_5$mal stärker als nach längerem Stehen oder Kochen, nach *Hesse* (l. c.) jedoch nur $^3/_2$mal, nach *Schmöger* (B. XIII, 1931) jedoch $^8/_5$mal; nach *Parcus* und *Tollens* (A. 257, 170) ist bei Versuchen, die nach 8 Minuten seit dem Aufgiessen des Wassers feinpulverisierten Milchzucker begannen, das Verhältnis der Anfangs- zur Enddrehung wie 7,89 : 5, bei Versuchen jedoch, die nach 25 Minuten begonnen wurden, wie 3 : 2.

II. Der β-Milchzucker, amorpher, wasserfreier Milchzucker (*Erdmann,* B. XIII, 2183), welcher in der Lösung enthalten ist nach dem Kochen oder längerem Stehen des gelösten α-Zuckers ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$), sowie der drei nachfolgenden wasserfreien Modifikationen; auf diesen Zucker beziehen sich die Angaben der konstanten Enddrehung, für welche *Hesse* (A. 176, 100) folgenden Ausdruck giebt:

Wasser. $t = 15^0$. $(\alpha)D = +54{,}54 - 0{,}557c + 0{,}05475c^2 - 0{,}001774c^3$.
$c = 0$ bis 12 (auf $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ bezogen).

Für $c = 2$, ergab sich der Anfangswert $(\alpha) = +80{,}68^0$, nach einmaligem Aufkochen und 52stündigem Stehenlassen $(\alpha)D = +53{,}63^0$.

Nach *Schmöger* (B. XIII, 1927) ist jedoch das Drehungsvermögen des Milchzuckers bis zu p = 36 aufwärts ein konstantes, d. h. es ist unabhängig von der Konzentration und — auf $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ bezogen — bei 20° $(\alpha)_D = +52{,}53°$.

Dagegen ist die zirkulare Drehung des Milchzuckers abhängig von der Temperatur und vermindert sich mit der Temperaturerhöhung: in der Nähe von 20° C. ändert sich $(\alpha)_D$ pro 1° C. um etwa 0,055° (*Schmöger*, B. XIII, 1921).

Denigès und *Bonnans* (Journ. Pharm. Chim. (5) 17, 363; Zb. 1888, 603) geben zur Reduktion der bei verschiedenenTemperaturen beobachteten Ablenkung auf 20° die folgende Gleichung, in welcher ϱ die Ablenkung bei T° bedeutet:

$$x = \varrho + \frac{1020-T.}{1000}$$

III. γ-Modifikation: wird der gewöhnliche Milchzucker (α-Modifikation) auf 130° erhitzt, bis er ohne zu schmelzen die eine Molekel Wasser (= 5,00 %) verloren hat, so bleibt ein hygroskopisches Anhydrid, welches gleich nach dem Auflösen Birotation zeigt, und zwar ist das Verhältnis zwischen Anfangs- und Enddrehung wie 8:5, also gleich dem für die α-Modifikation gefundenen (*Erdmann,* 1855, B. XIII, 2180; *Hesse,* A. 176, 101; *Schmöger,* B. XIII, 1921).

IV. δ-Modifikation: beim Eindampfen einer Milchzuckerlösung bei 100° bis zur vollständigen Trockne bleibt wasserfreier, krystallinischer Milchzucker zurück; derselbe unterscheidet sich von der γ-Modifikation durch seine grössere Löslichkeit in Wasser (bei gewöhnlicher Temperatur in circa 3 Teilen Wasser), durch die beim Lösen auftretende geringe Temperaturerniedrigung, während die γ-Modifikation beim Uebergiessen mit Wasser sich anfänglich erwärmt, sowie durch das Drehungsvermögen (*Erdmann,* Fortschritte der Physik 1855, 13; B. XIII, 2180). Die spezifische Rotation dieses Zuckers beträgt sofort nach erfolgter Lösung 39,5°, und ist nach 8 h konstant = 56° (*Erdmann,* l. c.); das Verhältnis zwischen der Anfangs- und Enddrehung ist wie 5:8, es zeigt somit dieser δ-Zucker gerade die umgekehrten Verhältnisse, wie der «birotierende» α- und γ-Zucker (*Schmöger,* B. XIII, 1917). Der konstante Endwert (nach *Schmöger,* s. o., $(\alpha)_D = +52{,}5°$) tritt bei 0° sehr langsam, bei 100° in wenigen Sekunden ein und die Lösungen sind alsdann optisch und chemisch identisch mit denen des β-Zuckers (*Erdmann,* B. XIII, 2182; *Schmöger,* B. XIII, 1919). Der bei 100° entwässerte Milchzucker ändert nicht sein Gewicht beim Stehen an der Luft, auch durch nachheriges Trocknen bei 130° wird er nicht hygroskopisch und nicht in die γ-Modifikation verwandelt, da die Lösung alsdann ebenfalls

anfangs geringeren und bald auf 52,5° ansteigenden Drehungswert, d. h. «Halbrotation» zeigt (*Schmöger,* B. XIII, 1921).

V. ε-Modifikation: dieselbe entsteht beim Eindampfen kleiner Mengen von Milchzuckerlösungen bei Gegenwart von porösen Körpern (*Schmöger,* B. XIV, 2124; B. XXV, 1455) und stellt die dritte Form (γ-, δ-) des wasserfreien Milchzuckers dar, sie löst sich leicht in Wasser, ist aber nicht hygroskopisch; kalt gesättigte Lösungen dieses Zuckers zeigen eine schwache Birotation (5,5 : 5) oder auch sofort die konstante Enddrehung $(\alpha)_D = +52,5°$.

Deutung des veränderlichen Drehungsvermögens des Milchzuckers. *Erdmann* (J. 1855, 672; B. XIII, 2183) erklärt die Veränderlichkeit analog wie beim Traubenzucker (s. d.) für ein Symptom der in Wasser sich vollziehenden Modifizierung der Molekeln, welcher Anschauung sich auch *Dubrunfaut* und *Béchamp* endlich anschlossen. «Das Wesen und vornehmlich die Bildung dieser Modifikationen ist nicht in verschiedener Lagerung der die Molekeln bildenden Atome begründet, sondern durch die Verschiedenheit der intramolekularen Bewegungen bedingt und wie andere chemische und physikalische Erscheinung nur dadurch zu erklären». (B. XIII, 2184). *Hesse* (A. 176, 99) führt die Birotation beim Uebergang der α-Modifikation in die β-Form auf die verschiedene Löslichkeit derselben zurück, indem die β-Form $^3/_2$mal so leicht sich löst als die α-Form; beim Kochen oder beim längeren Stehen der letzteren in Lösung soll nun eine Umlagerung der Molekeln eintreten, so dass «das Volumen einer jeden Molekel auf $^2/_3$ seiner ursprünglichen Ausdehnung reduziert wird. Dann wird der Lösungsraum nur noch zu $^2/_3$ erfüllt sein, so dass ein weiteres Dritteil Substanz von derselben Beschaffenheit darin Platz hat. Ein Lichtstrahl, der das Volumen der ersteren Form durchläuft, muss einen halbmal längeren Weg zurücklegen, als wenn dasselbe die β-Form passiert. Dem entsprechend wird er im ersteren Fall ein halbmal stärker affiziert werden als in dem anderen. Nach dieser Anschauung würde das Volumen der Molekel Einfluss auf das Drehungvermögen haben». (*Hesse,* A. 176, 100).

Schmöger (B. XIII, 1919) erwägt die Annahme, dass der Krystallwassergehalt des Milchzuckers die Ursache der Halb- und Birotation ist, indem der α-Modifikation etwa die doppelte Drehung, der δ-Modifikation die Halbrotation zukäme und dann die β-Modifikation vielleicht ein Hydrat $(C_{12}H_{22}O_{11})_2 + H_2O$ darstellen könnte, verwirft sie aber als unwahrscheinlich, namentlich wegen der Existenz der ε-Modifikation. Dass für die verschiedenen Formen des Milchzuckers kein verschiedenes Molekulargewicht (etwa ein Multiplum des normalen) angenommen werden darf, zeigten direkte Messungen nach *Raoult*'s Gefriermethode, auch der Brechungsexponent und die Dispersion der wässerigen

Lösungen sowohl von halbrotierendem, als von birotierendem Milchzucker verändern sich nicht beim Stehen der Lösung, d. h. beim Uebergang in die konstant drehende β-Modifikation (*Schmöger*, B. XXV, 1455).

Urech (B. XVI, 2270) bringt, analog *Hesse*, die Löslichkeitsphänomene mit der optischen Drehung in ursächlichen Zusammenhang, unter Hinweis auf den «bei höherer Temperatur bewirkten schnelleren Uebergang von birotierendem (polymolekularem) in normal rotierenden (einfacher molekularen) Milchzucker». Derselbe Forscher giebt (l. c.) eine Formulierung der Uebergangsgeschwindigkeit der Birotation des Milchzuckers in die normale.

Dass Säurezusatz den Uebergang in die normale Drehung beschleunigt, hatte schon *Erdmann* (s. o.) gefunden (s. a. *Urech*, B. XV, 2132; *Conrad* und *Guthzeit*, B. XIX, 2575).

Die Wirkung der Alkalien hatte schon *Dubrunfaut* (l. c.) beobachtet; *Hesse* (A. 176, 101) fand für das Verhältnis: 1 Mol. Milchzucker (krystallisiert) zu 1 Mol. Na_2O, wenn

$t = 15^0$ bei sofortiger Ablesung $(\alpha)_D = +45{,}5^0$,
$c = 3$, nach 24 h $(\alpha)_D = +12{,}57^0$,

vergl. auch *Urech*, B. XVII, 1543).

Urech (B. XV, 2132. 1882) beobachtete, dass beim Lösen des birotierenden Milchzuckers in 30 oder 3prozentigem wässerigen Ammoniak sogleich nahezu normale Drehung auftrat, eine Thatsache, welche neuerdings von *Schulze* und *Tollens* (A. 271, 49. 1892) als für die polyrotierenden Zucker giltig wiederentdeckt wurde; speziell für den Milchzucker erhielten diese Forscher folgende Werte:

α-Milchzucker $(C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O)$:

c = 10. Wasser:	0,1 proz. Ammoniak:
Nach 30 Minuten $(\alpha)_D = 72{,}34^0$;	
nach 20 Stunden $(\alpha)_D = 52{,}04^0$.	Nach 9 Minuten $(\alpha)_D = 52{,}01^0$.

Halbrot. δ-Milchzucker $(C_{12}H_{22}O_{11})$:

c = 10. Nach 7 Minuten $(\alpha)_D = 37{,}02^0$;
nach 20 Stunden $(\alpha)_D = 54{,}93^0$;
nach 7 Minuten $(\alpha)_D = 55{,}03^0$;

Octacetylmilchzucker: $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$.

Entsteht aus Milchzucker durch Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (*Herzfeld*, B. XIII, 265; Chemiker-Zeitung 1887, Rep. 139); nach *Demole* (B. XII, 1936) soll auch beim Kochen eines

äquivalenten Gemisches von Glucose und Galactose mit Essigsäureanhydrid derselbe Körper entstehen (s. dagegen *Berthelot,* Bl. [2] 34, 82). — Fp. 87° (*Herzfeld*), 95—100° (*Schmöger,* B. XXV, 1453).

(α)D = +31°. (*Demole,* B. XII, 1937).

Chloroform. p = 10. (α)D = —3,5°, ohne Polyrotation *(Schmöger)*.

Lactosephenylhydrazin: $C_{18}H_{28}O_{10}N_2$.

Linksdrehend (*Fischer* und *Tafel,* B. XX, 2575).

Phenyllactosazon: $C_{24}H_{32}O_9N_4$:

Fp. 200°. (*Fischer,* B. XX, 830).

Giebt bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure **Oxylactose** (*Fischer,* B. XXI, 2632), mit Schwefelsäure das in Wasser fast unlösliche Anhydrid $C_{24}H_{30}N_4O_8$ (Fp. 223—224°).

Milchzucker gärt mit Hefe nur schwierig oder garnicht, oder — analog dem Rohrzucker — erst nach dem Invertieren *(Tollens, Berthelot)*.

Maltose, Maltobiose, Malzzucker, Ptyalose:

$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$.

Stereoisomer mit der Lactose (*Fischer,* XXI, 2634).

Entsteht aus der Stärke bei der Einwirkung von Malz, auch von Ptyalin, Pankreas- und Leberferment u. a.

Verliert sein Krystallwasser bei 100° (im Gegensatz zu dem Milchzucker).

Mit Salpetersäure entsteht d-Zuckersäure, mit Chlor, Brom und Silberoxyd d-Gluconsäure, mit Kalk Isosaccharin. Durch Blausäureaddition entsteht syrupöse **Maltosecarbonsäure** $C_{13}H_{24}O_{13}$, die bei der Hydrolyse Traubenzucker und α-Glucoheptonsäure liefert (*Reinbrecht,* A. 272, 200). Maltosehydrat wird durch verdünnte Schwefelsäure invertiert nahezu theoretisch in 2 Molekeln Dextrose (*Meissl,* J. pr. [2] 25, 123).

Wässerige Lösungen der Maltose zeigen eine dreimal so grosse spezifische Rechtsdrehung wie Traubenzucker und besitzen keine Birotation (*Dubrunfaut,* J. 1847, 793).

Weitere Angaben über das Drehungsvermögen der Maltose liegen vor von *O'Sullivan* (Soc. 10, 581), *E. Schulze* (B. VII, 1047), *Musculus* und *Mering* (H. 2, 403), *Sundwick* (H. 5, 427), *Yoshida, Steiner* (Chem. N. 43, 29 und 54). Auf Grund dieser Angaben galt es, dass die Maltose keine veränderliche Drehung habe, sowie dass

die spezifische Rotation mit zunehmender Konzentration und Temperatur keine Abnahme erleide. Dass all diese Voraussetzungen falsch sind, bewiesen umfassende Versuche von *Meissl* (J. pr. [2] 21, 284; besonders 25, 114—130).

Es ergab sich:

1) dass die Maltose die von *Erdmann* und *Schmöger* am Milchzucker entdeckte «Halbrotation» besitzt, und

2) dass die maximale Enddrehung sowohl von der Konzentration, als auch von der Temperatur abhängt, — sie verringert sich schwächer mit steigender Konzentration, stärker mit Erhöhung der Temperatur (= T), und zwar ist:

$$(\alpha)_D = 140{,}375 - 0{,}01837P - 0{,}095T,$$

wenn P = 5 bis 35 Gewichtsprozente wasserfreier Maltose und T = Temperaturen von 15—35° bedeuten (J. pr. [2] 25, 120).

Das Drehungsvermögen frisch bereiteter Lösungen ist um 15—20° geringer, gegenüber den nach einiger Zeit oder nach dem Erhitzen gemessenen Lösungen:

c = 15,6 bis 19,4.

	nach 5 Min.	1 h	4 h	8 h	24 h	4 Tag.
$(\alpha)_D$:	122,4°	126,9°	133,3°	137,9°	138,3°	138,3°.

Das Verhältnis zwischen Anfangs- und Enddrehung ist somit 8 : 9.

Herzfeld (A. 220, 212) ermittelte für c = 12,697 bis 12,384 (wasserfreie Maltose) im Mittel $(\alpha)_D = +140{,}6°$.

Parcus und *Tollens* (A. 257, 172) fanden für

c = 10 (wasserfreie Maltose). $(\alpha)_D = +137°$ des Maltoseanhydrides,
t = 20° $(\alpha)_D = +130°$ des Maltosehydrates.

Die Anfangsdrehung (nach 6 Minuten) betrug auf das Anhydrid berechnet: $(\alpha)_D = 118{,}75°$, dieselbe auf das Hydrat umgerechnet: $(\alpha)_D = 113{,}4°$.

Die Anfangsdrehung verhält sich zur maximalen, konstanten Enddrehung auch hier nahezu wie 8 : 9.

Beseitigt wird die Polyrotation, ausser durch längeres Stehenlassen oder kurzes Aufkochen, auch durch Lösen der Maltose in 0,1prozentigem wässerigen Ammoniak (*Schulze* und *Tollens*, A. 271, 53). Maltose gärt mit Hefe leicht und vollständig (Unterschied vom Milchzucker).

Octacetylmaltose: $C_{12}H_{14}O_{11}(CH_3CO)_8$.

Fp. 150—155° (*Herzfeld*, A. 220, 216).
Benzol. c = 1,996. $(\alpha)_D = +81{,}18°$ (*Herzfeld*, l. c. p. 218.)

Phenylmaltosazon: $C_{24}H_{32}N_4O_9$.

Fp. 206° (*Fischer,* B. XX, 831). Liefert kein Anhydrid (Unterschied von der Laktose).

Isomaltose, isomer mit Maltose: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Entsteht beim Maischprozess (*Lintner,* Zeitschr. f. Brauereiwes. 14, 281), sowie synthetisch aus Glucose durch Behandeln mit Salzsäure (*Fischer,* B. XXIII, 3688).

Ist stark rechtsdrehend.

Wasser. p = ca. 10. $(\alpha)_D = +139$ bis 140° (*Lintner* und *Düll,* Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, 263 f).

Phenylisomaltosazon: $C_{24}H_{32}N_4O_9$.

Fp. 150—153° (*Fischer* und *Lintner*).

Wird durch starke Salzsäure gespalten in Isomaltoson, das durch Hydrolyse weiter in Glucoson und Glucose zerfällt (*Fischer*). —

Von weiteren Biosen $C_{12}H_{22}O_{11}$, deren Konstitution und Eigenschaften jedoch noch zu mangelhaft erforscht sind, seien erwähnt:

Trehalose: (*Mitscherlich,* J. pr. 73, 70; *Berthelot,* A. ch. [3] 55, 272 ff; B. XIII, 198; *Müntz,* B. VI, 451; *Fischer,* B. XVII, 583);

Melezitose: (*Berthelot,* A. ch. [3] 46, 85; 55, 282; C. r. 47, 224; *Villiers,* Bl. [2] 27, 98, C. r. 84, 35; *Alekhin,* Bl. [2] 46, 824);

Parasaccharose: (*Jodin,* C. r. 53, 1252);

Melibiose: *Scheibler* und *Mittelmeier,* B. XXII, 3118; XXIII, 1438, 3075).

Raffinose, Melitriose, Melitose, Raffinotriose:

$$C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$$

(oder auch $C_{18}H_{32}O_{16}+6H_2O$, *Berthelot,* C. r. 109, 549).

Molekulargrösse entspricht $C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$: *de Vries,* C. r. 106, 751; *Tollens* und *Mayer,* B. XXI, 1569; *Brown* und *Morris,* Soc. 1888, 610).

Kommt vor in verschiedenen Mannaarten, in der Rübenzuckermelasse, in dem Baumwollsamenöl.

Durch Salpetersäure entsteht Schleimsäure (*Tollens* und *Rischbiet,* B. XVIII, 2616); beim Erwärmen mit Säuren entsteht bei partieller Invertierung die Melibiose (s. o.), bei durchgreifender Invertierung Lävulose, Dextrose und Galactose, so dass die Lagerung der drei Glycosereste der Melitriose folgendermassen ausgedrückt werden kann (*Scheibler* und *Mittelmeier,* B. XXII, 3123; cf. auch *Beythien* und *Tollens,* A. 255, 215):



Raffinose ist vor oder nach dem Invertieren vollständig mit Hefe vergärbar (*Tollens, Scheibler*).

Ist stark rechtsdrehend in wässerigen Lösungen und zeigt keine Polyrotation.

Für das Hydrat $C_{18}H_{32}O_{16}+5H_2O$:

$(\alpha)_D = +105{,}5^0$ (*Loiseau*, C. r. 82, 1058);

$(\alpha)_D = +104{,}4^0$ (*Ritthausen*, Neue Zuck.-Rübenz. XIII, 52).

c = 5—16. t = 17,5°. $(\alpha)_D = +103{,}95^0$ (*Scheibler*, XVIII, 1782).

c = ca. 10. t = 20°. $(\alpha)_D = +104{,}0^0$ bis $104{,}4^0$ (*Rischbiet* und *Tollens*, B. XVIII, 2616).

$(\alpha)_D = +104{,}8$, resp. $104{,}21^0$ (*v. Lippmann*, D. Zuck.-Industrie 13, 1484).

c = 10. $(\alpha)_D = +104{,}43^0$ (*Beythien* und *Tollens*, A. 255, 198).

Im Mittel, als sehr wenig veränderlich mit der Konzentration, ist

$$(\alpha)_D^{20} = +104{,}5^0.$$

Lösungen in 75prozent. Alkohol haben die gleiche spezifische Drehung (*Scheibler*, B. XVIII, 1782).

Ueber den optischen Verlauf der Inversion: *Scheibler* (B. XVIII, 1782); *Rieschbiet* und *Tollens* (A. 232, 189).

Durch Acetylieren nach *Liebermann* erhält man aus der entwässerten Melitriose das elffach acetylierte Derivat:

Undecylacetylmelitriose: $C_{18}H_{21}O_{16}(CH_3CO)_{11}$.

Fp. 99—101°. Alkohol: c = 8,199. t = 17°. $(\alpha)_D + 92{,}2^0$ (*Scheibler* und *Mittelmeier*, B. XXIII, 1443).

Mit Phenylhydrazin reagiert die Melitriose unter Bildung einer bei 187—189° schmelzenden gelblichen Verbindung (*Rischbiet* und *Tollens*, A. 232, 195).

Das Rotationsvermögen des Hydrats $C_{18}H_{32}O_{16}+6H_2O$ ist dasselbe, wie das des gewöhnlichen Hydrats der Melitriose (*Berthelot*, C. r. 109, 549). Beim Kochen mit Wasser zeigt Raffinose eine sehr grosse Widerstandsfähigkeit, erst nach 15 h begann eine wenngleich schwache

Rotationsverminderung (ohne Reduktion *Fehling*'scher Lösung) einzutreten; Kalkzusatz hat ebenfalls keinen nennenswerten Einfluss. (*Weisberg,* Zb. 1892, II, 459).

Allgemeines über die Zuckerarten.

Eine sehr gründliche Bearbeitung der Zuckerarten findet sich in *Ladenburg's* Handwörterbuch der Chemie, Bd. VI und entstammt *B. Tollens.*

Synthesen in der Zuckergruppe; Vortrag von *E. Fischer,* B. XXIII, 2114.

Ueber die Konfiguration des Traubenzuckers und seiner Isomeren; *Fischer,* B. XXIV, 1836, 2683.

Ueber die Nomenklatur: *Scheibler,* B. XVIII, 646.

Ueber die Molekulargewichte der Zuckerarten: *Brown* und *Morris,* Chem. News, 57, 191; 59, 296. *de Vries,* C. r. 106, 751. *Tollens, Mayer* und *Wheeler,* B. XXI, 1566, 3508.

Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen und spezifischer Drehung der Zuckerarten: *Kanonnikow,* Journ. russ. phys.-chem. Gesellsch., XX, 576, 689; XXIII, 367.

Ueber Verbrennungswärme der Zuckerarten: *Stohmann,* Ph. Ch. VI, 334; X, 410.

Ueber die Reihenfolge der Biosen, betreffend Reaktions- und Birotationsrückgangsgeschwindigkeit: *Urech,* B. XVIII, 3047;

Verhalten der Zuckerarten

1. zu alkalischen Reagentien: *Soxhlet,* J. pr. [2] 21, 227; *Urech,* B. XVII, 495, 1539, 1543; *Ost,* B. XXIII, 1035, 3003; —

2. zu Säuren: *Tollens* und *v. Grote,* A. 175, 181; 206, 207; *Hesse,* A. 192, 172; *Conrad* und *Guthzeit,* B. XVIII, 439; XIX, 2569; *Wohl,* B. XXIII, 2087.

Lichtbrechungsexponenten von Zuckerlösungen: *v. Obermayer,* Wien. Sitz.-Ber. 61, II, 797; *Kanonnikow,* Journ. russ. phys.-chem. Ges. XV, 112, 440, 448, 460; J. pr. (2) 31, 321; 32, 497; *Strohmer,* Fres. Zeitschr. XXIV, 113.

XI. Terpene und Campher.

«Ueber Terpene und Campher», Vortrag von *Wallach,* B. XXIV, 1525. 1891.

Zusammenstellung der physikalischen Konstanten: *Brühl,* B. XXI, 145, 457. 1888.

Thermochemische Daten: *Stohmann,* Eh. Ch. VI, 334; X, 410; *Berthelot,* C. r. 115, 762.

Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow,* J. r. G. XV, 465 (1883); *Gladstone,* Soc. 59, 590.

Ueber die Benutzbarkeit der Molekularrefraktion für Konstitutionsbestimmungen innerhalb der Terpengruppe: *Wallach,* A. 245, 191.

Ortsbestimmungen in der Terpenreihe: *v. Baeyer,* B. XXVI, 820.

Synthese eines inaktiven Terpens: *v. Baeyer,* B. XXVI, 232.

A. Pinen,

Terpen, Terebenthen, Australen: $C_{10}H_{16}$.

Konstitutionsformeln:

I.	II.	IIa.	III.
C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7	C_3H_7
C	C	**CH**	**CH**
CH / \ CH_2	**HC** / \ CH	**HC** / \ CH_2	H_2C / \ **CH**
HC CH_2	H_2C **CH**	HC **CH**	C CH_2
C	**CH**	C	C
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3

IV.

```
 \      /
  C = C
\/      \/
C        C
/\      /\
  C = C
 /      \
```

V.

```
    C3H7 H   H  CH3 H   H
     |   |   |   |  |   |
H — C = C — C = C — C = C — H
```

VI.

```
          CH2
CH3·HC /     \ CH=====CH
      |                |
    H2C \     / C(CH3)=CH
          CH2
```

VII.

```
          CH3                CH3
          |                  |
CH3—CH—CH—CH=CH—C≡C
    |
    CH3
```

I. *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 471. Sept. 1883).

II. *Wallach* (A. 239, 49. 1887), identisch mit *J. W. Brühl* (B. XXI, 469. 1888), die gleiche Formel adoptiert auch *Collie* (B. XXV, 1112. 1892) als die wahrscheinlichste.

IIa. Neuere Formel von *Wallach* (B. XXIV, 1539. 1891; A. 268, 212. 1892): erklärt am besten das Verhalten des Pinens.

III. *G. Wagner* (B. XXIV, 2188. 1891), vergl. dazu *Wallach* (A. 268, 213).

IV. *Kekulé* (B. VI, 439. 1873).

V. *Tilden* (B. XI, 152. 1878; Soc. 1878; p. 86).

VI. *Armstrong* (B. XI, 1698. 1878).

VII. *Flawitzky* (J. r. G. X, 315. 1878).

Lichtbrechungsvermögen:

Kanonnikow (J. r. G. XV, 467).
Gladstone und *Dale* (Soc. 17, 1; 49, 609).
Brühl (B. XXI, 154; sehr vollständig B. XXV, 153 ff).
Wallach (A. 252, 139; 258, 345).
Flawitzky (J. r. G. XXI, 369).

Das Pinen bildet den Grundbestandteil der gewöhnlichen Terpentinölsorten, findet sich überhaupt in dem ätherischen Oel der meisten Nadelhölzer als wesentlicher Bestandteil, und kommt ausserdem in grösserer oder kleinerer Menge in zahlreichen anderen ätherischen Oelen vor.

Das Pinen des amerikanischen Terpentinöls (früher Australen genannt) ist rechtsdrehend, das des französischen Terpentinöls (Terebenthen) linksdrehend; die inaktiven Pinenverbindungen sind — abgesehen vom optischen Verhalten — garnicht zu unterscheiden von den entsprechenden aktiven.

Umwandlungen des Pinens (cf. *Wallach,* B. XXIV, 1540, 1554 wobei entstehen):

a) durch erhöhte Temperatur: Dipenten, Polyterpene, Isopren (C_5H_8).

b) „ Säuren: Terpineol, Terpinhydrat, Cineol, Dipenten, Terpinen, Campher.

c) „ Oxydation: Pinol, Pinolhydrat, Terebinsäure ($C_7H_{10}O_4$), Terpenylsäure ($C_8H_{12}O_4$).

Als Grund für diese Umlagerungen des Pinens in isomere Terpene erblickt *Wallach* (B. XXIV, 1541) die Existenz einer Diagonalbindung im Pinen, indem unter geeigneten Umständen die Para-Bindung zu einer Aethylenbindung werden kann, so z. B. beim Uebergang (beim Erhitzen) in Dipenten: aus einem Körper mit nur einer Aethylenbindung (Pinen) entsteht also ein Körper mit zwei Aethylenbindungen (Dipenten).

Dass im Pinen nicht mehr wie eine Aethylenbindung enthalten sein kann, folgt aus der Molekularrefraktion, aus der gesättigten Natur des Pinenmonohydrochlorids (A. 227, 287; 239, 5) und Hydrobromids (A. 239, 7), und des Pinendibromids (A. 264, 7).

d-Pinen, Rechts-Pinen, Australen, Rechts-Terebentin:

Sdp. 156° (korr.) bei 753 mm. $(\alpha)_D = +45{,}04^0$ (*Flawitzky,* J. r. G. XXI, 369; J. pr. [2] 45, 115).

$$d^{20}/_4 = 0{,}8585.$$

Wird viel leichter inaktiviert, als l-Pinen (A. 252, 157).

Hydrochlorid: $C_{10}H_{16} \cdot HCl$:

Fp. 125° (*Flawitzky,* l. c.; *Wallach,* A. 227, 287; 239, 5). Molekularrefraktion: *Flawitzky,* l. c.

Rechtsdrehend. Alkohol:

$$\left.\begin{array}{l} p = 28{,}7 \cdot (\alpha)_D = +30{,}96^0 \\ p = 12{,}24 \cdot (\alpha)_D = +31{,}23^0 \end{array}\right\}$$ *Flawitzky* (J. r. G. XXI, 370).

Aktiv nach *Marsch* und *Stockdale* (Soc. 57, 962, Fussnote). — Inaktiv: *Pesci* (G. 1888, 223); *Wallach* und *Conrady* (A. 252, 156).

Hydrobromid: $C_{10}H_{16} \cdot HBr$:

Fp. 90° (*Wallach,* A. 239,7). Inaktiv (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 156). 91° (*Pesci,* l. c.)

d-Pinendibromid, $C_{10}H_{16} \cdot Br_2$:

Fp. 169—170° (*Wallach,* A. 264, 8).

Flüssig; $d^{20}/_4 = 1{,}5725$; $(\alpha)_D = + 30{,}5^0$ (*Flawitzky*, J. r. G. XXI, 372).

Liefert beim Erhitzen mit Anilin Cymol (*Wallach*, A. 264, 10).

```
                                          C3H7
                                           |
                                           CH
                                          /  \
d-Pinennitrosochlorid, C10H16NOCl = HC     CH2   (Wallach, B.
                                         |  \  |     XXIV, 1548).
                                      ClHC    CH
                                          \  /
                                           C
                                          / \
                                        ON   CH3
```

Fp. 103° (*Tilden*, J. 1874; 1875; 1877—1879). (*Wallach*, A. 245, 251; 252, 130; 253, 251; 258, 345; 268, 197).

Inaktiv, und giebt inaktive Derivate (*Wallach*, l. c.) z. B.:

Nitrolamine (aus denen leicht inaktives Pinen erhalten wird),

Nitrosopinen, $C_{10}H_{15}NO$ (Constitution: vergl. *Wallach*, B. XXIV, 1548; *Zincke*, A. 261, 208): Fp. 132° (A. 245, 252; 258, 345; 268, 197).

Nitrosopinen wird im Gegensatz zu Nitrosolimonen von Säuren nicht angegriffen; von Zink und Essigsäure wird es reduziert (*Wallach*, A. 258, 346; A. 268, 200) zu

Pinylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$:

Sdp. 207—208° (*Wallach*, l. c.), $d_{17} = 0{,}943$ (A. 268, 200).

Diese Base ist eine ungesättigte Verbindung und entfärbt Brom; beim Erhitzen ihres salzsauren Salzes entsteht unter Salmiakabspaltung Cymol ($C_{10}H_{14}$) (*Wallach*, A. 268, 206).

Zahlreiche Derivate des Pinylamins: A. 268, 201 ff. —

Bei der Reduktion des Pinenhydrochlorids (s. o.) mit Jodwasserstoff und Phosphor (Erhitzen im Rohr auf 200°) entsteht (*Wallach* und *Berkenheim*, A. 268, 225)

Tetrahydropinen, $C_{10}H_{20}$:

Sdp. 162°; $d_{20} = 0{,}795$; Brechungsexponent $n_D = 1{,}43701$ (*Wallach* und *Berkenheim*).

l-Pinen, Terebenthen, Links-Terebentin:

Sdp. 155°. (*Flawitzky*, B. XII, 2357.)

$d_{20} = 0,857$.
Sdp. 155,4—155,8° bei 749 mm (*Brühl*, B. XXV, 153).

$(\alpha)_D = -43,4°$ (*Flawitzky*, l. c.), resp. $-46,2°$ (*Flawitzky*, J. r. G. XXI, 375).
$(\alpha)_D = -44,95°$ (*Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 102, 320).
$(\alpha)_D = -49,1°$ (*Bouchardat* u. *Lafont*, A. ch. (6) 16, 242).

Molekularrefraktion und -Dispersion: *Brühl* (B. XXV, 153—158).

l-Monochlorhydrat, $C_{10}H_{16}$:HCl:

Fp. 125° (*Wallach*, A. 239, 5)

$(\alpha)_D = -26,3°$ (*Wallach* und *Conrady*, A. 252, 156).
$(\alpha)_D = -30,687°$ (*Pesci*, G. 1888, 223).

Monobromhydrat, $C_{10}H_{16}$·HBr:

Fp. 92° (*Wallach* und *Conrady*), 87° (*Pesci*).

$(\alpha)_D = -24,6°$ (*Wallach* und *Conrady*, A. 252, 156).
$(\alpha)_D = -27,802°$ (*Pesci*, G. 1888, 223).

i-Pinen:

Entsteht aus d-Pinennitrosochlorid (s. o.) beim Erhitzen mit alkoholischem Anilin (*Wallach*, A, 252, 132; 258, 344).

Sdp. 155—156°; $d_{20} = 0,858$; Brechungsexponent $n_D = 1,46553$ bei 21° (*Wallach*, A. 258, 345).

Ist inaktiv und bleibt es auch beim Einleiten von Halogenwasserstoffsäure (*Wallach*).

Die inaktiven Pinenderivate sind überaus ähnlich den aktiven (*Wallach*, B. XXIV, 1529).

Aus dem Muskatnuss- (Macis-) Oel erhielt *Wallach* (A. 252, 105) ein (nahezu) inaktives Pinen: Dasselbe gab aber die gleichen Derivate wie d-Pinen; beim Einleiten von Bromwasserstoffsäure wurde indessen dieses Oel linksdrehend (A. 252, 157), woraus zu schliessen ist, dass in dem Körper eine aus + und — Pinen bestehende, racemische Verbindung vorlag.

Kuriloff (J. r. G. XXI, 362 f. 1889) erhielt aus Fichtenholztheer (Pinus abies) ebenfalls ein inaktives Pinen: Sdp. 157° (corr.) bei 760 mm; $d^{20}/_4 = 0,8589$; Brechungsexponent bei 20°: $n_D = 1,46973$.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}$·HCl, dieses i-Pinen schmolz bei 126,5°. —

Ueber die Veränderlichkeit der Rotationswerte des d-Pinens haben *Marsh* und *Gardner* (Soc. 59, 726 ff.) zahlreiche Beobachtungen mitgeteilt.

Ueber die Abhängigkeit des Drehungsvermögens von Links- und Rechts-Terpentinöl in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen: *Landolt* (A. 189, 311—317).

B. Camphen.

```
I.  C8H7            II.  C8H7            IIa.  C8H7
      |                   |                     |
      C                   C                     CH
HC        CH2       HC        CH2         HC        CH
HC        CH2       H2C       CH          HC        CH
      C                   C                     C
      |                   |                    / \
     CH3                 CH3                  H   CH3
```

III. $CH_3 \cdot CH - CH - CH - CH_2$
$\quad\quad\;|\quad\;\;|\quad\;\;|\quad\;\;|$
$H_2C - CH - CH - CH \cdot CH_3$

IV. $C_8H_7 - CH(CH_3) - CH = CH - CH = C = CH_2$

I. *Wallach* (A. 230, 269. 1885; B. XXIV, 1555. 1891); *Brühl* (B. XXV, 169. 1892).

II. *Brühl* (B. XXI, 177, 470. 1888: Formel des aktiven Camphens).

IIa. *Brühl*, l. c.: inaktives Camphen.

III. *Collie* (B. XXV, 1112. 1892).

IV. *Flawitzky* (J. r. G. X, 315. 1878).

Refraktionswerte: *Gladstone*, Soc. 17,1. *Brühl*, B. XXI, 158; XXV, 160—171; *Wallach*, A. 252, 136.

Die Camphene sind die einzigen Terpene, die einen festen Aggregatzustand besitzen. Das Camphen vermag nur 1 Mol. HCl aufzunehmen (*Wallach*, A. 252, 140), mit Brom liefert es kein Additionsprodukt (A. 230, 235), ebenso reagiert es nicht mit NOCl (A. 245, 255).

d-Camphen.

Entsteht direkt aus Borneol durch Wasserentziehung (A. 230, 240) oder aus Campher — durch Reduktion zu Borneol — oder aus linksdrehendem Bornylchlorid durch Salzsäureentziehung (*Kachler*, A. 197, 96; *Wallach*, A. 230, 233), oder aus Pinenhydrochlorid unter Salzsäureverlust (*Wallach*, A. 239, 6 f., *Marsh*, Soc. 57, 961; 59, 648).

Sdp. 161—163°. Fp. 51,2° (corr.) (*Kachler*).

Sdp. 160—161°. Fp. 48—49° (*Wallach*, A. 230, 234).

Fp. 53,5—54° (*Brühl*, B. XXV, 148).

In geschmolzenem Zustande lenkt dies «Borneocamphen» bei 85° und 100,3 mm Rohrlänge um +20,0° ab (*Kachler*, A. 197, 96).

Vergleiche dazu: *Kachler* (A. 200, 350).

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}\cdot HCl$, schmilzt, frisch bereitet, bei 156—157° (*Kachler* und *Spitzer*, A. 200, 343, 349).

Aus dem Chlorhydrat kann man durch essigsaures Silber den Essigäther und durch dessen Verseifung das Borneol selbst regenerieren; durch Oxydation des Camphens gelangt man rückwärts wieder zu Campher (*Kachler* und *Spitzer*, l. c.).

Berthelot (J. 1862, 457) fand für ein aus amerikanischem (Rechts-) Terpentinchlorhydrat beim Erhitzen auf 170° mit Alkaliacetat gewonnenes «Austra-Camphen» $(\alpha)j = +22°$.

l-Camphen, Terecamphen:

Entsteht aus Links-Terpentinchlorhydrat durch Erhitzen auf 180° mit alkoholischem Kali (*Riban*, A. ch. (5) 6, 357): Liefert durch Oxydation i-Campher (*Armstrong* und *Tilden*, B. XII, 1756).

Fp. 45—48°. Sdp. 156—157°.

Alkohol: $(\alpha)_D^{18} = -(53,80 - 0,03081 q)$ (*Riban*, Bl. 24, 10).

Fp. 51—52° (*Brühl*, B. XXV, 147).

Sdp. 158,5—159,5° (*Brühl*).

Für ein aus dem gleichen Chlorhydrat durch Erhitzen auf 150° mit alkoholischem Kaliumacetat gewonnenes Camphen fanden *Bouchardat* und *Lafont* (Bl. 47, 489) $(\alpha) = 80,37°$, wobei die Drehung um so kleiner war, je länger erhitzt wurde.

l-Camphenchlorhydrat: $C_{10}H_{16}\cdot HCl$:

Fp. 147°. Alkohol: p = 10,5. $(\alpha)_D = +30,25°$ (*Riban*, A. ch. (5) 6, 363).

Verliert leicht Salzsäure (im Gegensatz zu dem äusserlich ähnlichen Pinenchlorhydrat) und regeneriert wieder Camphen.

i-Camphen:

Entsteht beim Erhitzen von Terpentinölchlorhydrat mit trockenem

Natriumacetat auf 170—180° (*Riban*, A. ch. (5) 6, 371—374).

Gleicht völlig dem Linkscamphen: Fp. 47°, Sdp. 157°, — Hydrochlorid $C_{10}H_{16}\cdot HCl$: Fp. 145° (147°), nur sind beide Körper inaktiv *(Riban)*.

Bei der Oxydation von Camphen mit Salpetersäure erhielten *Marsh* und *Gardner* (Soc. 59, 649).

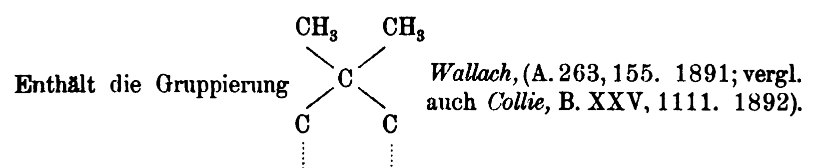
Camphensäure: $C_{10}H_{14}O_6 = C_5H_{10}\left\langle\begin{array}{l}C(COOH)_2\\ |\\ CH\cdot COOH\end{array}\right.$:

Fp. 184—185°. Dieselbe zerfällt bei der Destillation (ca. 300°) in Pyrocamphensäureanhydrid: $C_9H_{12}O_3$, Fp. 178—179°, daraus die Pyrocamphensäure: $C_5H_{10}\left\langle\begin{array}{l}CH\cdot COOH\\ |\\ CH\cdot COOH\end{array}\right.$, Fp. 209°.

Als zweites Produkt entsteht bei der Destillation der Camphensäure

Isopyrocamphensäure: $C_9H_{14}O_4$, Fp. 157°; dieselbe wandelt sich bei der Destillation partiell um in Pyrocamphensäureanhydrid (*Marsh* und *Gardner*, Soc. 59, 652).

C. i-Fenchen: $C_{10}H_{16}$.



Entsteht aus Fenchylchlorid durch Salzsäureabspaltung (*Wallach*, A. 263, 149).

Sdp. 158—160°. $d_{20} = 0{,}864$. $n_D = 1{,}4690$ (Fenchen enthält eine Aethylenbindung).

Inaktiv.

Die physikalischen Eigenschaften des Fenchens stellen dasselbe besonders nahe dem Camphen. Es addiert 2 Atome Brom und ist beständig gegen kalte konzentrierte Salpetersäure *(Wallach)*.

D. Limonen

und Dipenten: $C_{10}H_{16}$.

Dipenten ist die «racemische» Modifikation der d- und l-Limonene (*Wallach,* B. XXIV, 1559).

Dagegen ist dasselbe nach *Brühl* (s. II) inaktiv infolge einer symmetrischen Anordnung der Atome.

I.	II.	III.
C_3H_7	CH_3	C_3H_7
C	C	CH
HC CH	HC CH_2	H_2C CH
HC CH_2	H_2C CH	HC CH
CH	C	C
CH_3	C_3H_7	CH_3

I. *Goldschmidt* (B. XX, 492. 1887).

II. Dipentenformel: *Brühl* (B. XXI, 169; daselbst noch eine weitere Formel).

III. Als wahrscheinlichste Limonenformel: *Wallach* (B. XXIV, 1565. 1891).

Lichtbrechungsvermögen: Zusammenstellung von *Brühl*: B. XXI, 148. Dipenten, *Wallach,* A. 245, 196.

Das Limonen gehört zu den verbreitetsten Terpenen. Es kommt vor im ätherischen Oel der Aurantieen, am reichlichsten im Pomeranzenschalenöl, auch im Citronenöl und Bergamottöl, ferner im Kümmel-, Dill- und Erigeronöl (*Wallach,* A. 227, 289 ff; 301); desgleichen ist es ein ständiger Bestandteil des Fichtennadelöls (*Wallach,* A. 246, 221).

Limonen vereinigt sich in absolut trockenem Zustande nur mit 1 Mol. HCl zu einem aktiven Chlorhydrat, das sich wie eine ungesättigte Verbindung verhält und z. B. ein Mol. feuchter Salzsäure aufnimmt unter Bildung eines inaktiven (Dipenten-) Dihydrochlorids.

Limonen addiert vier Atome Brom, was — ebenso wie die optischen Messungen — das Vorhandensein zweier Aethylenbindungen ergiebt; es reagiert auch mit Nitrosylchlorid u. s. w. (s. u.).

d-Limonen, Rechts-Limonen, Citren, Carven, Hesperiden.

Kommt im Aurantieen-, Pomeranzenschalen-, Citronen-, Bergamott-, Kümmel-, Dill-, Erigeronöl vor (*Wallach,* A. 239, 9).

Sdp. 175 – 176° (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 144).

$$d^{10}/_4 = 0{,}853.$$

Rechtsdrehend: Chloroform. p = 14,38. $(\alpha)_D^8 = +106,8^0$. (*Wallach* und *Conrady*, A. 252, 145).

d-Limonentetrabromid $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$:

Fp. 105° (A. 227, 278). Krystallform, ib. Chloroform:
p = 14,24.
t = 9°. $(\alpha)_D = +73,27^0$ (*Wallach* und *Conrady*).

Neben diesem festen Tetrabromid entsteht gleichzeitig ein flüssiges Isomeres (*Wallach*, A. 264, 15).

Ueber Limonen-Mono- und -Tribromid: *Wallach*, A. 264, 16, 24.

Rechts-Limonen-Monochlorhydrat $C_{10}H_{17}Cl$:

Sdp. 97—98° bei 11—12 mm (*Wallach*, A. 270, 189; vergl. A. 245, 248).

$d_{17,8} = 0,973$. $(\alpha)_D = +39,5^0$ (*Wallach*, A. 270, 189).

Bei längerem Aufbewahren tritt Polymerisation und partielle Inaktivierung ein (A. 270, 190).

Nitrosochloride:

Bei der Darstellung des Rechts-Limonen-Nitrosochlorids aus Limonen, Amyl- (oder Aethyl-) Nitrit und Eisessig, sowie nachherigem Zusatz von Salzsäure entstehen zwei isomere, durch ihre Eigenschaften sich wesentlich von einander unterscheidende Körper (*Wallach*, A. 252, 109): das α-Limonennitrosochlorid ist in Chloroform und Aether schwerer löslich, als das β-Nitrosochlorid; die letztere Verbindung zeichnet sich auch durch ihre grössere Beständigkeit aus.

Beide Nitrosochloride (α- und β-) geben völlig identische Derivate (A. 252, 113), müssen also als strukturidentische Verbindungen aufgefasst werden, vielleicht stehen sie im Verhältnisse der Polymerie (*Wallach*, B. XXIV, 156,o; A. 270, 172). Wird nun in dem ausserordentlich schön krystallisierenden α-Nitrosochlorid das Chlor gegen das Radikal NHR ausgetauscht, so entstehen wiederum zwei isomere Nitrolamine von ganz verschiedenem physikalischem Verhalten. Das Rotationsvermögen des einen Amins entspricht der Richtung nach der Muttersubstanz (diese Derivate werden immer α-Derivate genannt, cf. A. 252, 119), das des anderen Amins (als β-Derivat bezeichnet) ist aber entgegengesetzt. Zu ganz den gleichen Verbindungen gelangt man, wenn man — statt vom α-Nitrosochlorid — vom β-Limonennitrosochlorid aus geht (*Wallach*, A. 252, 113).

α-d-Limonennitrosochlorid $C_{10}H_{16} \cdot NO \cdot Cl$:

Fp. 103—104° (A. 252, 111). Krystallform: ib.

Rechtsdrehend. Chloroform: p = 13,3. t = 9,8°. $(\alpha)_D = +313,4^0$ (*Wallach* und *Conrady*, A. 252, 145).

β-Nitrosochlorid:

Fp. 105—106° (A. 252, 113).

Rechtsdrehend. Chloroform: p = 5,339. (α)D = + 240,3° (*Wallach* und
t = 10,5°. *Conrady*).

Rechts-α-Limonen-Benzoylnitrosochlorid, $C_{17}H_{20}NO_2Cl$:

Fp. 109—110° (*Macheleidt,* A. 270, 176). Entsteht beim Benzoylieren:

a) aus α-Limonennitrosochlorid. Essigäther: p = 3,46.
t = 20,5°.

(α)D = + 101,75° (*Macheleidt*).

b) aus β-Nitrosochlorid. Essigäther: p = 3,266.
t = 20,2°.

(α)D = + 101,73° (*Macheleidt,* A. 270, 177).

Ist identisch mit benzoyliertem Hydrochlor-Carvoxim (s. u.).

Rechts-Limonen-α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}\cdot NO\cdot NC_5H_{10}$:

Fp. 94°. Chloroform: p = 3,146. (α)D = + 67,75° (*Wallach* und
t = 11° *Conrady*.)

Sein Chlorhydrat ist linksdrehend (*Wallach,* A. 252, 116).

β-Nitrolpiperidin:

Fp. 110—111° (A. 252, 116). Linksdrehend.

a) aus α-Nitrosochlorid dargestellt:
Chloroform: p = 3,107. (α)D = — 60,48° (*Wallach* und *Conrady*).
t = 9,5°.

b) aus β-Nitrosochlorid dargestellt:
Chloroform: p = 2,1104. (α)D = — 60,37° (*Wallach* und *Conrady*).
t = 12°.

Rechts-Limonen-α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}\cdot\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{NHC_6H_5}$:

Fp. 112—113° (*Wallach,* A. 270, 182). Rechtsdrehend.

Chloroform: a) aus α-Nitrosochlorid; p = 5,35. (α)D = + 102,19° (A.
t = 24°. 270, 182).

b) aus β-Nitrosochlorid; p = 7,071. (α)D = + 102,25°
t = 19,2°. (A. 270, 182).

Nitroso-α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N(NO)C_6H_5}$:

Fp. 142°. p = 4,208. (α)D = + 46,20° (A. 270, 183).
t = 19,8°.

Rechts-Limonen-β-Nitrolanilid;

Fp. 153°. Linksdrehend.

a) aus α-Nitrosochlorid: p = 5,086. $(\alpha)_D$ = — 88,33° (A. 270, 184).
t = 24°.

b) aus β-Nitrosochlorid: p = 4,30. $(\alpha)_D$ = — 89,00° (l. c.).
t = 24°.

Nitroso-β-Nitrolanilid: Fp. 136° (*Wallach*, A. 270, 185).

Ueber das verschiedene Verhalten der α- und β-Anilide und analogen Basen, sowie über die wahrscheinliche Ursache dieser Isomerie: *Wallach*, A. 270, 186—188. Es erscheint sehr wohl denkbar, «dass die α- und β-Anilide durch eine verschiedene Ortsstellung der Anilidgruppe in der Molekel sich von einander unterscheiden», — Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode (Aether als Lösungsmittel) ergaben für α- und β-Anilide dieselbe Molekulargrösse (A. 270, 188).

Hydrochlor-Limonen-Nitrolanilide: A. 270, 193.

Rechts-Limonen-α-Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}\cdot NONHC_7H_7$.

Fp. 93° (*Wallach*, A. 252, 122). Rechtsdrehend.

Chloroform: p = 7,027. $(\alpha)_D$ = + 163,8° (*Wallach* und *Conrady*, A.
t = 9,5°. 252, 147).

Das Chlorhydrat dieser Base (A. 252, 122), ebenso das Nitrat sind linksdrehend (A. 252, 147).

Rechts-Hydrochlor-Limonen-Nitrolbenzylamin,

$$C_{10}H_{17}Cl\cdot{}^{NO}_{NHC_7H_7}:$$

Fp. 103—104° (*Wallach*, A. 270, 192). Rechtsdrehend.

Chloroform: p = 2,403. $(\alpha)_D$ = + 149,6° (*Wallach*, A. 270, 192).
t = 18,5°.

Rechts-Limonen-α-Nitrolbenzylamin-Rechtstartrat:

Verd. Alkohol: p = 1,133. $(\alpha)_D$ = — 49,93° (*Wallach* und *Conrady*,
t = 12,5°. A. 252, 148).

Rechts-Limonen-α-Nitrolbenzylamin-Linkstartrat:

Verd. Alkohol: p = 0,968. $(\alpha)_D$ = — 69,9° (*Wallach* und *Conrady*).
t = 10,5°.

Aus α-, sowie β-Rechts-Limonennitrosochlorid (A. 270, 175) entsteht durch HCl-Abspaltung das

Carvoxim, Isonitrosoterpen, $C_{10}H_{14}NOH$:

Fp. 72°. Linksdrehend. Alkohol: p = 4,328. $(\alpha)_D$ = — 39,34° (A.
t = 18°. 246, 227).

Hydrochlorcarvoxim, Fp. 135° (*Wallach,* A. 270, 178); ist ebenfalls linksdrehend (A. 270, 179).

Benzoylcarvoxim, $C_{10}H_{14}NO \cdot COC_6H_5$:

Entsteht beim Benzoylieren des aus Limonen gewonnenen Carvoxims (s. o.).

Fp. 96°. Linksdrehend.

Chloroform: p = 5,716. (α)D = —26,97° (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 149).
t = 21°.

Beim Benzoylieren des linksdrehenden Hydrochlorcarvoxims (s. o.) entsteht

Benzoyl-Hydrochlorcarvoxim, $(HCl \cdot C_{10}H_{14}NO(COC_6H_5)$:

Fp. 114—115° (A. 270, 179). Rechtsdrehend.

Essigäther: p = 11,866. (α)D = +9,92° (*Macheleidt,* A. 270, 179).
t = 20°.

l-Limonen, Links-Limonen:

Kommt (neben l-Pinen) vor im Fichtennadelöl (*Wallach,* A. 245, 222; 246, 222).

Sdp. 175—176°; d_{20} = 0,846; Brechungsexponent bei 20°: n_D = 1,47459 (A. 246, 222).

Linksdrehend. Chloroform: p = 14,3. (α)D = —105° (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 145.)
t = 10,5°.

Tetrabromid, $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$:

Fp. 104°; rhombisch-hemiëdrisch (A. 246, 224).

Chloroform: p = 12,85. (α)D = —73,45° (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 145).
t = 9°.

Links-Limonen-Chlorhydrat, $C_{10}H_{16} \cdot HCl$:

Sdp. 97—98° bei 11—12 mm; d_{16} = 0,982. (α)D = —40,0° (*Wallach,* A. 270, 189).

l-Limonen-α-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}NOCl$:

Fp. 103—104°. (*Wallach,* A. 252, 111), Krystallform: ib.

Chloroform: p = 0,993. (α)D = —314,8° (*Wallach* und *Conrady,* A, 252, 145.)
t = 9°.

l-Limonen-β-Nitrosochlorid:

Fp. 100° (*Wallach,* A. 252, 113).

Chloroform: p = 0,998. (α)D = —242,2° (*Wallach* und *Conrady*).
t = 9,5°.

Links-α-Limonen-Benzoylnitrosochlorid, $C_{17}H_{20}NO_2Cl$:

Entsteht aus dem α-Nitrosochlorid durch Benzoylierung (*Macheleidt,* A. 270, 176.)

Fp. 109—110°. Essigäther: p = 4,828. t = 19,5°. $(\alpha)_D$ = —101,84° (A. 270, 177.)

l-Limonen-α-Nitrolpiperidin, $C_{10}H_{16}NONC_5H_{10}$:

Fp. 94°. (*Wallach,* A. 252, 115).

Chloroform: p = 3,113. t = 11,7°. $(\alpha)_D$ = — 67,60° (*Wallach* und *Conrady*).

β-Nitrolpiperidin:

Fp. 110—111° (*Wallach,* A. 252, 116).

Chloroform: p = 3,051. t = 11,5°. $(\alpha)_D$ = + 60,18°. (*Wallach* und *Conrady*).

l-Limonen-α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{NHC_6H_5}$:

Aus l-Limonen-α-Nitrosochlorid (s. o.) und Anilin (A. 270, 181). Fp. 112—113°.

Chloroform: p = 7,344. t = 19,4°. $(\alpha)_D$ = — 102,62° (A. 270, 183).

Aus dieser Verbindung entsteht durch Natriumnitrit und Eisessig

Nitroso-α-Nitrolanilid, $C_{10}H_{16}\langle\genfrac{}{}{0pt}{}{NO}{N(NO)C_6H_5}$:

Fp. 142°. p = 4,291. t = 19,8°. $(\alpha)_D$ = — 47,82° (*Wallach,* A. 270, 184).

l-Limonen-β-Nitrolanilid (aus α-Nitrosochlorid):

Fp. 153°. p = 6,117. t = 19,4°. $(\alpha)_D$ = + 87,17° (*Wallach,* A. 270, 185).

Links-Limonen-α-Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16}NONHC_7H_7$:

Fp. 93°. (*Wallach,* A. 252, 122).

Chloroform: p = 6,829. t = 9,5°. $(\alpha)_D$ = — 163,6° (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 147).

Das Chlorhydrat und Nitrat dieser Base sind stark rechtsdrehend ($(\alpha)_D$ = + 83,06, resp. + 81,0°) (A. 252, 122, 147).

Links-Limonen-α-Nitrolbenzylamin-Rechtstartrat:

Verd. Alkohol: p = 1,378. $(\alpha)_D = +69,6$ (*Wallach* und *Conrady*, t = 10°. A. 252, 148).

Links-Limonen-α-Nitrolbenzylamin-Linkstartrat:

Verd. Alkohol: p = 1,119. $(\alpha)_D = +51,0°$ (*Wallach* und *Conrady*). t = 11°.

Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$:

Entsteht aus d-Carvol und Hydroxylamin (*Goldschmidt*, B. XVII, 1578; XVIII, 1729), sowie aus Links-Limonen-Nitrosochlorid (s. o.) durch Salzsäureentziehung (*Wallach*, A. 246, 227).

Fp. 72°. (*Goldschmidt* und *Wallach*). Rechtsdrehend.

Alkohol: p = 9,846. $(\alpha)_D = +39,71°$ (A. 246, 227). t = 17°.

Hydrochlorcarvoxim. Fp. 135° (A. 270, 178), rechtsdrehend.

Hydrobromcarvoxim, Fp. 116° (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2072).

Isocarvoxim, Fp. 142—143° (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2073), entsteht aus Hydrobromcarvol und Hydroxylamin (*Goldschmidt* und *Kisser*). Konstitution: *Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2077.

Beim Benzoylieren des Hydrochlorcarvoxims (s. o.) entsteht

Benzoyl-Hydrochlorcarvoxim, $(HCl \cdot C_{10}H_{14}NO)COC_6H_5$:

Fp. 114—115°. (*Goldschmidt*, XVIII, 2222). Linksdrehend.

Essigäther: p = 3,157. $(\alpha)_D = -10,58°$ (*Macheleidt*, A. 270, 179). t = 19,7°.

Benzoyl-Carvoxim, $C_{10}H_{14}NO \cdot COC_6H_5$:

Entsteht aus dem + Carvoxim durch Benzoylierung (*Goldschmidt*, B. XVIII, 1730).

Fp. 96°. Rechtsdrehend.

Chloroform: p = 5,765. $(\alpha)_D = +26,47°$ (*Wallach* und *Conrady*, t = 17°. A. 252, 149).

Versuche zur Anlagerung trockner Salzsäure an Benzoyl-Carvoxim gaben keine einwurfsfreien Resultate (*Wallach*, A. 270, 180).

Bei der Reduktion des + Carvoxims erhielten *Goldschmidt* und *Kisser* (B. XX, 486)

Carvylamin, $C_{10}H_{15}NH_2$;

Das salzsaure Salz dieser Base schmilzt bei ca. 180°.

Das **Dipenten** steht in sehr naher Beziehung zum Limonen. Sowohl Limonen als auch Pinen lassen sich durch Temperaturerhöhung (*Wallach*, A. 227, 297) und Einfluss der Säuren (A. 227,

283; 239, 11) in Dipenten umwandeln. Natürlich vorkommend ist es gefunden worden im Elemiöl (*Wallach,* A. 252, 102), im Campheröl (A. 227, 296), im schwedischen und russischen Terpentinöl (A. 227, 282); es bildet sich bei der trocknen Destillation des Kautschuks (neben Isopren) (A. 227, 294), sowie bei Umwandlungen von Cineol (A. 225, 309), Terpinhydrat (A. 230, 257), Terpineol (A. 230, 265) u. a.

Die Dipentenderivate sind inaktiv und können gewonnen werden durch Mischung äquivalenter Mengen der Verbindungen des Rechts- und Links-Limonens ($+\alpha$ mit $-\alpha$, resp. $+\beta$ mit $-\beta$, jedoch nicht $\pm\beta$ mit $\mp\alpha$); — sie sind in ihrem gesamten Verhalten durchaus verschieden von ihren aktiven Komponenten, so verschieden, dass das inaktive Limonen, d. h. das Dipenten, früher für einen ganz eigenartigen Kohlenwasserstoff gehalten wurde.

Gegen Chlorwasserstoff, Brom u. a. verhält sich das Dipenten ganz analog seinen aktiven Komponenten. Die Molekulargewichtsbestimmungen im Eisessig nach der Gefriermethode haben für Dipentenderivate die gleiche Molekulargrösse ergeben, wie für die aktiven Limonenverbindungen (*Pulfrich,* A. 246, 231).

Dipenten, Diisopren, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Isoterebenten (A. 227, 302): Sdp. 180—182° (A. 239, 12).

Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$:

Fp. 125—126° (A. 227, 279; 246, 226).

Dipenten-Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16}\cdot 2HCl$:

Fp. 49—50° (A. 227, 301; 239, 12; 252, 124).

Dipenten-Dihydrojodid, $C_{10}H_{16}\cdot 2HJ$:

Krystallisiert in 2 verschiedenen Krystallformen (A. 239, 13).

a) rhombisch, Fp. 77°,

b) monosymmetrisch, Fp. 78—79°. (A. 239, 15).

α-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}\cdot NOCl$:

Fp. 103—104° (*Wallach,* A. 252, 125).

Das α-Dipentennitrosochlorid schmilzt schon bei 78°, erstarrt wieder und schmilzt, bei weiterem Erhitzen, zum zweiten Mal bei 103—104° (A. 270, 175).

α-Dipenten-Nitrol-Piperidin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NC_5H_{10}$:

Fp. 154°. (A. 252, 125).

β-Dipenten-Nitrol-Piperidin:

Fp. 152° (A. 252, 126).

α-Dipenten-Nitrol-Anilin, $C_{10}H_{16}NO\cdot NHC_6H_5$:

Fp. 125—126° (A. 252, 126).

β-Dipenten-Nitrol-Anilin:

Fp. 149° (A. 252, 126).

α-Dipenten-Nitrol-Benzylamin, $C_{10}H_{16}NO \cdot NHC_7H_7$:

Fp. 109—110° (A. 252, 127).

α-Dipenten-Benzoylnitrosochlorid, $C_{17}H_{20}NO_2Cl$:

Aus gleichen Teilen + und — α-Benzoylnitrosochlorid (A. 270, 177). Fp. 90°.

Nitroso-Dipenten-α-Nitrolanilid,

Fp. 147°. Entsteht aus den Komponenten (A. 270, 184).

Nitroso-Dipenten-β-Nitrolanilid, Fp. 129°. (A. 270, 185).

Dipenten-Hydrochlor-Nitrol-Benzylamin:

Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der aktiven Basen (A. 270, 193); Fp. 150°.

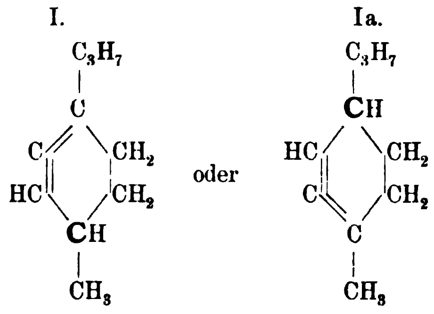
Dipenten-Carvoxim, Nitrosoditerpen, $C_{10}H_{16} \cdot NOH$:

Entsteht aus Dipentennitrosochlorid durch Salzsäureentziehung (*Wallach*, A. 245, 268), sowie durch Vereinigung von + und — Carvoxim (A. 246, 227). Fp. 93°.

Dipenten-Hydrochlorcarvoxim, entsteht durch Kombination der aktiven Antipoden (A. 270, 178): Fp. 125,5°.

Dipenten-Benzoylcarvoxim, entsteht durch Vereinigung der beiden bei 96° schmelzenden aktiven Isomeren und zeigt den Schmelzpunkt 105—106° (*Wallach* und *Conrady*, A. 252, 149).

E. d-Sylvestren, $C_{10}H_{16}$:



I. und Ia. *Brühl* (B. XXI, 172. 1888).

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone*, Soc. 45, 241.
Wallach, A. 245, 198.

In seinem physikalischen und chemischen Verhalten steht das jedenfalls zwei Aethylenbindungen enthaltende Sylvestren am nächsten dem Rechts-Limonen, von dem es sich aber namentlich durch die Unfähigkeit, inaktiviert zu werden, unterscheidet (*Wallach,* B. XXIV, 1575).

Es ist eines der stabilsten Terpene: beim Erhitzen auf etwa 250° in zugeschmolzenen Röhren wird es zum Teil polymerisiert, aber, soweit bisher beobachtet wurde, in keine isomere Modifikation übergeführt (*Wallach,* A. 239, 28).

Wie das Limonen, addiert auch das Sylvestren 2 Mol. Chlorwasserstoff, jedoch ist diese Verbindung aktiv (s. u.), desgleichen addieren beide Terpene 4 Atome Brom.

Von *Atterberg* (B. X, 1202) im schwedischen, von *Wallach* im russischen Terpentinöl entdeckt (*Wallach,* A. 230, 240, 247; 239, 24; 245, 197).

Sdp. 175—176°; $d_{20} = 0{,}848$; Brechungsopponent $n_D = 1{,}47573$.

Chloroform: $p = 14{,}316$. $t = 10^0$. $(\alpha)_D = +66{,}32^0$ (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 149).

Dihydrochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$:

Fp. 72° (*Atterberg,* l. c.; *Wallach,* A. 239, 26). Krystallform: *Hintze* (A. 239, 31).

Chloroform: $p = 14{,}20$. $t = 8^0$. $(\alpha)_D = +18{,}99^0$ (*Wallach* und *Conrady*).

Durch Erwärmen mit Anilin (*Wallach,* A. 230, 243) oder mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig (*Wallach,* A. 239, 27) wird das Dihydrochlorid leicht gespalten in Sylvestren und Salzsäure.

Dihydrobromid, $C_{10}H_{16} \cdot 2BrH$:

Fp. 72° (*Wallach,* A. 239, 29).
Chloroform: $p = 4{,}359$. $(\alpha)_D = +17{,}89^0$ (*Wallach* u. *Conrady*).
Krystallform: *Hintze* (A. 239, 32).

Sylvestrentetrabromid, $C_{10}H_{16} \cdot Br_4$:

Fp. 135—136° (A. 239, 30). Krystallform: *Hintze* (A. 239, 32).

Chloroform: $p = 4{,}338$. $t = 9{,}5^0$. $(\alpha)_D = +73{,}74^0$ (*Wallach* u. *Conrady*).

Sylvestren-Nitrolbenzylamin, $C_{10}H_{16} \cdot (NO)NHC_7H_7$:

Fp. 71—72° (*Wallach,* A. 252, 135).

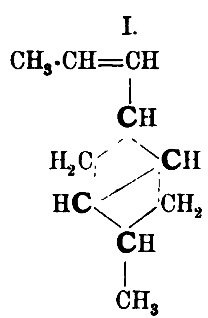
Chloroform: $p = 34{,}4795$. $t = 6{,}5^0$. $(\alpha)_D = +185{,}6^0$ (*Wallach* u. *Conrady*).

Das Chlorhydrat des letzten Körpers ist in verdünntem Alkohol rechtsdrehend: $p = 1{,}571$. $(\alpha)_D = +79{,}2^0$ (*Wallach* und *Conrady*).
$t = 7{,}5^0$.

Mit NOCl liefert das Sylvestren (*Wallach*, A. 245, 272):

Sylvestren-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16} \cdot NOCl$:
Fp. 106—107°.

F. Phellandren, $C_{10}H_{16}$.



I. *Brühl* (B. XXI, 175. 1888).

Nach *Wallach* (B. XXIV, 1577. 1891) besitzt das Phellandren möglicherweise gar keine ringförmige Anordnung der Atome, wonach es zu den Fettkörpern gehören könnte.

Das Phellandren gehört zu den veränderlichsten Terpenen (*Wallach*, A. 239, 43).

d-Phellandren, Rechts-Phellandren:

Von *Cahours* (A. 41, 74) im sog. Bitterfenchelöl entdeckt, von *Pesci* (G. XVI, 225) aus Wasserfenchel dargestellt (vergl. auch *Wallach*, A. 239, 40).

Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffsäuren ist bis jetzt noch kein krystallinisches Derivat gewonnen worden, dagegen liefert es eine charakterische Salpetrigsäureverbindung. Mit Säuren wandelt es sich um in inaktive Isomere (Terpinen, Dipenten) (*Wallach*, A. 239, 44).

Sdp. 171—172° bei 766 mm; $d_{10} = 0{,}8558$. $(\alpha)_D = +17{,}64^0$ (*Pesci*, l. c.; cf. *Wallach*, A. 239, 43).

Refraktionsindex: *Pesci* (J. 1883, 1424).

Durch andauerndes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 140 bis 150° entsteht ein Diphellandren $C_{20}H_{32}$: Fp. 86°, $d = 0{,}9223$. Linksdrehend (*Pesci*).

d-Nitrit, $C_{10}H_{16}\cdot(NO)(NO_2)$:

Entsteht aus Phellandren, Kaliumnitrit und Schwefelsäure. Fp. 94° *(Pesci)*, 103° (*Wallach*, A. 246, 234).

$(\alpha)_D = -183{,}5^0$ *(Pesci)*.

Wird zu einem Diamin reduziert *(Pesci)*.

l-Phellandren, Links-Phellandren:

Von *Wallach* (A. 246, 233) im Oel von Eucalyptus amygdalina entdeckt.

Verhält sich ganz wie das Rechts-Phellandren, nur ist es linksdrehend.

l-Nitrit, $C_{10}H_{16}\cdot N_2O_3$:

Aeusserlich und im Fp. (103°) nicht von dem Nitrit des Rechts-Phellandrens zu unterscheiden, — nur ist es stark rechtsdrehend.

i-Phellandrennitrit:

Entsteht beim Vermischen der Lösungen gleicher Teile d- und l-Nitrit als inaktive Substanz, deren Eigenschaften aber sonst vollkommen übereinstimmen mit denen der aktiven Komponenten (*Wallach*, A. 246, 235).

G. i-Terpinen, $C_{10}H_{16}$:

```
I.  CH3·CH=CH
            |
            C
      H2C / | \ CH2
      H2C \ | / CH2
            C
            |
           CH3
```

I. *Brühl*, (B. XXI, 175. 1888).

Nach *Wallach* (B. XXIV, 1577. 1891) liegt es am nächsten, für das Terpinen eine Aethylenbindung in der Seitenkette anzunehmen.

Terpinen ist nur in inaktiver Form bekannt und kann als eine relativ sehr stabile Terpenmodifikation bezeichnet werden (*Wallach,* A. 239, 39).

Es tritt auf als Umwandlungsprodukt anderer Terpene (aus Terpinhydrat mit Schwefelsäure, A. 230, 260; aus Pinen und Schwefelsäure, A. 239, 347); natürlich vorkommend ist es im Cardamomenöl (A. 238, 89) aufgefunden worden.

Sdp. 179—181°. (A. 239, 33); d = 0,855 (A. 230, 260). Gleicht sehr dem Dipenten (s. d.), charakteristische Unterschiede zeigen sich jedoch im Verhalten zu Salzsäure, mit der Terpinen flüssige, nicht scharf charakterisierbare Additionsprodukte bildet, sowie zu Brom; Dipenten giebt ein festes Tetrabromid, Terpinen nur flüssige Bromide (*Wallach,* A. 230, 261). Ein Nitrosochlorid des Terpinens ist nicht bekannt (*Wallach,* 245, 273). —

Für das Terpinen überaus charakteristisch ist das

Terpinennitrit, $C_{10}H_{16}\cdot N_2O_3$, das in tautomeren Formen vorkommen kann (*Wallach,* B. XXIV, 1576): $C_{10}H_{16}\langle{}^{NO}_{O\cdot NO}$ oder $C_{10}H_{15}\langle{}^{NOH}_{O\cdot NO}$. Entsteht aus Terpinen mit Eisessig und Natriumnitrit (A. 238, 107; 239, 35; 241, 315). Fp. 155°.

Weitere Derivate, cf. A. 241, 315; 252, 134.

H. i-Terpinolen, $C_{10}H_{16}$:

I.

```
        C3H7
         |
         C
       /  \\
  H2C       CH
   |        |
  H2C       CH
      \\  /
         C
         |
        CH3
```

I. *Brühl* (B. XXI, 172. 1888).

Terpinolen ist bisher nur in einer inaktiven Modifikation beobachtet worden. Es wird durch solche Reaktionen erhalten, bei

denen auch leicht Terpinen (s. d.) entsteht (*Wallach*, A. 227, 283; 230, 262; 239, 23). Es addiert 4 Atome Brom, enthält also 2 Aethylenbindungen und unterscheidet sich vom Dipenten vielleicht nur durch die relative Stellung, in der diese Bindungen sich befinden (*Wallach*, B. XXIV, 1575).

Terpinolen ist erhalten worden beim Kochen von Terpinhydrat oder von Terpineol oder Cineol mit verd. Schwefelsäure (oder Phosphorsäure), sowie bei der Inversion des Pinens mit Schwefelsäure (A. 239, 23); es gehört zu den leicht veränderlichen Terpenarten.

Sdp. 185—190°.

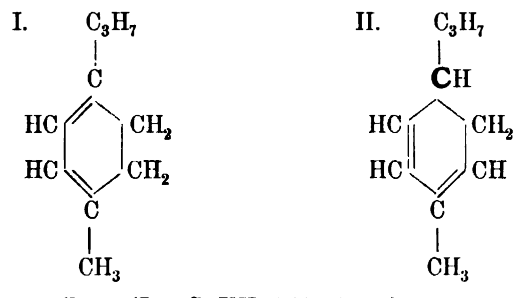
Wandelt sich vermutlich (durch das Dipenten hindurch) um in Terpinen.

Terpinolentetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$:

Fp. 116° (A. 239, 23). Krystallform: *Hintze* (A. 230, 263). Die Lösungen des Tetrabromids sind inaktiv.

I. Isoterpen, $C_{10}H_{16}$:

Von *Flawitzky* (B. XII, 2355. 1879) zuerst durch Umwandlung des Terebenthens erhalten.



I. *Kanonnikow*, (J. r. G. XV, 471. 1883).

II. *Brühl* (B. XXI, 171. 1888).

Die Isoterpene sind nach *Wallach* (A. 246, 236) höchst wahrscheinlich keine neuen Terpene, «eher könnte man daran denken, dass dieselben, wenn sie kein Limonen sind, die aktive Modifikation des Terpinolens vorstellen.»

Links-Isoterpen.

Entsteht aus linksdrehendem Terpenhydrat beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135—150° (*Flawitzky*, B. XII, 2355).

Sdp. 179,3° (corr.); d_0=0,8639, d_{20}=0,8486. $(\alpha)_D = -61,0°$ (*Flawitzky,* B. XII, 2357). (Cf. auch *Sorokin,* J. r. G. XXI, 366, wo ein weniger drehendes l-Isoterpen beschrieben wird; *Andres* und *Andreeff,* B. XXV, 613).

Vielleicht mit dem *Flawitzky*'schen Isoterpen identisch ist ein von *Bouchardat* und *Lafont* (C. r. 102, 318) aus französischem Terpentinöl mit Eisessig erhaltenes Terpen $C_{10}H_{16}$:

Sdp. 175°. d_0=0,86. $(\alpha)_D = -62,15°$ (C. r. 102, 320).

Rechtsisoterpen.

Entsteht aus dem Rechtsterpineol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120—140° (*Flawitzky,* B. XX, 1960).

Sdp. 178,3° bei 771,7 mm. $d^{20}/_4 = 0,8480$. $(\alpha)_D = +57,6°$ (*Flawitzky,* B. XX, 1961).

Aehnlich diesen sog. Isoterpenen sind auch diejenigen Terpene, die von *Deville* (A. ch. [3], 27, 88), sowie von *Berthelot* (A. ch. [3], 39, 16) — Isoterebenten genannt — und von *Riban* (A. ch. [5] 6, 216) isoliert worden sind.

K. Menthen, $C_{10}H_{18}$:

```
        I.                      II.
       C3H7                    C3H7
        |                       |
        CH                      C
      /    \                  /   \\
  H2C       CH            H2C       CH
    |       ||              |       |
  H2C       CH            H2C       CH2
      \    /                  \   /
        CH                      CH
        |                       |
       CH3                     CH3
```

I. *Brühl* (B. XXI, 459. 1888; XXV, 144. 1892).
II. *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 825. 1893).

Lichtbrechungsvermögen und Dispersion: *Atkinson* und *Yoshida* (J. 1882, 775); *Brühl* (B. XXV, 151 f).

Rechts-Menthen:

Entsteht durch Wasserabspaltung aus dem d-Menthol (vergl. z. B. *Atkinson* und *Yoshida,* l. c.; *Brühl,* B. XXV, 143).

Die Molekularrefraktion und -Dispersion ergiebt, dass das Menthen ein ringförmiges Gebilde mit einer Aethylenbindung darstellt *(Brühl).*

Sdp. 167,4°; $d^{10}/_4 = 0,8145$.

Rechtsdrehend. $(\alpha)j = +13,25°$ (*Atkinson* und *Yoshida*). (Vergl. auch *Arth,* A. ch. [6] 7, 491).

Sdp. 167° bei 769 mm $d^{20}/_4 = 0,8064$ *(Brühl).*

Ein Links-Menthen

erhielt *Berkenheim* (B. XXV, 690) durch Salzsäureabspaltung aus dem inaktiven Menthylchlorid (s. d.):

Sdp. 170—171°. $d_{20} = 0,816$. $n_D = 1,45359$.

$(\alpha)D =$ ca. — 38°.

Daneben entsteht auch Rechtsmenthen: Sdp. 167—169° *(Berk).*

L. Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$.

1-Cadinen:

I.

```
             C3H7
          CH  |  CH
     HC //  \ C /  \\ CH
     H  C|    |     |C H
   CH3   \  / C \  /   CH3
          CH2 H  CH2
```

I. *Wallach,* A. 239, 49.

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone,* Soc. 17, 1; *Wallach* und *Conrady,* A. 252, 150.

Das Cadinen enthält zwei Aethylenbindungen. (*Wallach,* A. 271, 296).

Kommt vor im Cubebenöl (A. 238, 78), Ol. Sabinae (A. 238, 82), Ol. Cadinum (A. 238, 82), Betelöl (J. pr. 39, 355), Campheröl (ib.), Galbanumöl (A. 238, 81), Patschouliöl (A. 238, 81), Wachholderbeeröl (Bericht von *Schimmel & Co.,* April 1890), Asa foetida (Arch. f. Pharm. 229, 17), Cotorindenöl (A. 271, 304), Olibanumöl (A. 271, 297).

Das Cadinen addiert 2 Molekeln Halogenwasserstoffsäure, welche Additionsprodukte sehr schön krystallisieren; die optische Aktivität wird bei der Behandlung mit diesen Säuren nicht aufgehoben.

Sdp. 274—275° (*Wallach,* 238, 80); $d_{20} = 0,918$; Brechungsexponent $n_D = 1,50647$ (*Wallach* und *Conrady,* A. 252, 150).

Linksdrehend. Chloroform: p = 13,05. $(\alpha)_D = -98,56^0$ (*Wallach*
t = 9,5°. und *Conrady*).

Cadinendihydrochlorid, $C_{15}H_{24} \cdot 2HCl$:

Fp. 118° (A. 238, 79). Linksdrehend.

Chloroform: p = 7,212. $(\alpha)_D = -36,82^0$ (*Wallach* und *Conrady*).
t = 9,5°.

Dihydrobromid, $C_{15}H_{24} \cdot 2HBr$:

Fp. 124—125° (*Wallach*, A. 238, 86).

Chloroform: p = 7,227. $(\alpha)_D = -36,13^0$ (*Wallach* und *Conrady*).
t = 9,5°.

Dihydrojodid, $C_{15}H_{24} \cdot 2HJ$:

Fp. 105—106° (*Wallach*, A. 238, 86).

Chloroform: p = 5,568. $(\alpha)_D = -48,00^0$ (*Wallach* und *Conrady*,
t = 9,5°. A. 252, 151.)

Das Dihydrochlorid wird durch Jodwasserstoff reduziert zu einem gesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{28}$: Sdp. 257—260, $d_{18} = 0,872$; $n_D = 1,47439$ (*Wallach* und *Walker*, A. 271, 296).

Caryophyllen, $C_{15}H_{24}$:

Es kommt vor im Nelkenöl. Enthält zwei Aethylenbindungen (A. 271, 299).

Sdp. 258—260° (*Wallach* und *Walker*, A. 271, 298); $d_{15} = 0,9085$; $n_D = 1,50094$ (*Wallach* und *Walker*).

Aktiv (A. 271, 292), giebt aber inaktive Derivate:

Caryophyllen giebt mit Halogenwasserstoffsäuren nur flüssige Additionsprodukte; durch Addition von einer Mol. Wasser entsteht ein gesättigter Alkohol $C_{15}H_{25}OH$:

Fp. 96°; Sdp. 287—289° (A. 271, 289); aus diesem Alkohol bildet sich mit Phosphorpentachlorid resp. Phosphorbromid oder -Jodid

Chlorid $C_{15}H_{25} \cdot Cl$: Fp. 63°, Sdp. 293—294° (A. 271, 290),

Bromid, $C_{15}H_{25}Br$: Fp. 61—62° (A. 271, 290),

Jodid, $C_{15}H_{25}J$: Fp. 61° (A. 271, 291). Das Halogen sitzt in diesen Verbindungen sehr fest, Behandeln des Jodids mit Natrium liefert einen Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ (A. 271, 293).

Nitroester, $C_{15}H_{25}O \cdot (NO_2)$: Fp. 96°; ist sehr beständig (A. 271, 292.)

Cloven, $C_{15}H_{24}$:

Entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Alkohol $C_{15}H_{25}OH$, vom Fp. 96° (s. Caryophyllen). Es vermag sich nicht mehr zu hydratisieren; augenscheinlich besitzt es nur eine Aethylenbindung.

Sdp. 261—263°; $d_{18} = 0,930$; $n_D = 1,50066$ (*Wallach* und *Walker*, A. 271, 294).

M. Menthol und Menthon.

I.
C_3H_7 — CH — H_2C, CH·OH, H_2C, CH_2 — CH — CH_3
Menthol:

Ia.
C_3H_7 — CH — H_2C, CO, H_2C, CH_2 — CH — CH_3
Menthon:

II.
CH_2 — $(CH_3)HC$, CH_2, HO·HC, $CH(C_3H_7)$ — CH_2
Menthol:

IIa.
CH_2 — $(CH_3)HC$, CH_2, OC, $CH(C_3H_7)$ — CH_2
Menthon:

III.
CH_3 — CH — H_2C, CO[H / OH], H_2C, CH_2 — CH — C_3H_7

I. und Ia.: *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 469. Sept. 1883). *Brühl*, B. XXIV, 3400, 1891; XXV, 144); *Semmler* (B. XXV, 3519); *v. Baeyer* (B. XXVI, 824. 1893).

II. und IIa.: *Collie* (B. XXV, 1114): identisch mit III.

III. *Brühl* (B. XXI, 459. 1888; XXV, 144. 1892); *Beckmann* (A. 250, 362. 1889: daselbst Stereochemische Formeln).

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone* und *Dale*, Phil. Trans. 1863, 317; Soc. 59, 590; *Atkinson* und *Yoshida*, Soc. 41, 49. 1882; *Kanonnikow*, J. r. G. XIII, 278 (1881); XV, 466 (1883).

Esterifizierungsgeschwindigkeit: *Menschutkin,* J. r. G. XIII, 569; A. ch. [5] 3, 120.

l-Menthol, Linksmenthol, Menthol, $C_{10}H_{19}\cdot OH$:

Kommt vor im amerikanischen, deutschen, englischen Pfeffermünzöl, auch im russischen (B. XXV, 609).

Giebt durch Oxydation mit Chromsäure l-Menthon (s. d.), mit saurer Chamäleonlösung u. a. β-Pimelinsäure (*Arth,* A. ch. [6] 7, 460; *Walden,* Ph. Ch. VIII, 491).

Durch Reduktion des Menthons mit Natrium gelangt man wieder rückwärts zu Menthol (*Beckmann,* B. XXII, 912; A. 262, 30); bei gleicher Behandlung liefert auch das Pulegon (s. d.) Links-Menthol (*Beckmann* und *Pleissner,* A. 262, 32).

Durch Wasserabspaltung geht es leicht in das rechtsdrehende Menthon (s. d.) über.

Fp. 42°; Sdp. 211,5° bei 736 mm (*Arth,* A. ch. [6] 7, 438).

Fp. 43° (*Beckmann,* A. 250, 327). Linksdrehend. Alkohol:

t = 18°. c = 10. $(\alpha)_D = -50,1°$ } *Arth,* l. c.
t = 22°. c = 5. $(\alpha)_D = -49,4°$

p = 20. $(\alpha)_D = -49,35°$ } *Beckmann,* l. c.
p = 10. $(\alpha)_D = -50,59°$

Während Menthon leicht invertiert wird, zeigt Menthol eine grosse Beständigkeit gegen Kalihydrat; verdünnte Schwefelsäure bewirkt bei Siedehitze spurenhafte Menthenbildung und geringe Drehungsabnahme (*Beckmann,* A. 250, 358).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht

Menthylchlorid, $C_{10}H_{19}Cl$:

Sdp. 209,5—210,5° (unkorr.), d $^0/_0$ = 0,9565. Inaktiv (*Berkenheim,* B. XXV, 687).

Giebt durch Salzsäureabspaltung ein d- und l-Menthen (s. d.), ist demnach ein racemisches Menthylchlorid.

Menthyläthyläther, $C_{10}H_{19}OC_2H_5$:

Aus Mentholnatrium und Jodäthyl (*Brühl,* B. XXIV, 3375).

Sdp. 211,5—212° bei 750 mm. $d^{20}/_4 = 0,8513$.

Molekularrefraktion und -Dispersion: *Brühl* (B. XXIV, 3703), — aus denselben ergiebt sich, dass in den Mentholderivaten keine Aethylenbindung, sondern eine Ringschliessung vorliegt.

Mentholcarbonat, $CO\begin{cases} OC_{10}H_{19} \\ OC_{10}H_{19} \end{cases}$:

Entsteht neben Mentholurethan (s. f.) aus Metholnatrium und Cyan. (*Arth,* A. ch. [6] 7, 469).

Fp. 105°. Krystallmessungen: *Arth,* l. c.

Benzol: $p = 2{,}021$. $(\alpha)_D = -92{,}52^0$ (*Arth,* l. c. p. 470).
$t = 21^0$.

Mentholurethan, $CO\begin{cases} OC_{10}H_{19} \\ NH_2 \end{cases}$:

Fp. 165°. Chloroform: $p = 0{,}58$. $(\alpha)_D = -85{,}11^0$ (*Arth,* l. c. p. 464).
$t = 21^0$.

Menthylbenzoat, $C_6H_5CO \cdot OC_{10}H_{19}$:

Aus Menthol und Benzoësäure oder —Anhydrid bei 160—170° (*Arth,* A. ch. [6] 7, 479; *Beckmann,* A. 262, 31).

Fp. 53—54° (*Beckmann*), 54° (*Arth*). Krystallmessungen (*Arth,* l. c. 480):

Benzol: $p = 0{,}9527$. $(\alpha)_D - 90{,}92^0$ (*Arth,* p. 481).
$t = 20^0$.

Alkohol: $p = 20$. $(\alpha)_D = -86{,}41^0$ (*Beckmann,* l. c. p. 31).

Bernsteinsäuremonomenthylester, $\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-CO \cdot OC_{10}H_{19} \end{matrix}$:

Aus Menthol und Bernsteinsäureanhydrid bei 110° (*Arth,* A. ch. [6] 7, 483).

Fp. 62°. Benzol: $p = 1{,}375$. $(\alpha)_D = -59{,}63^0$ (*Arth*).
$t = 20^0$.

Bernsteinsäuredimenthylester, $\begin{matrix} CH_2-CO \cdot OC_{10}H_{19} \\ | \\ CH_2-CO \cdot OC_{10}H_{19} \end{matrix}$:

Aus Menthol und Bernsteinsäure bei 140—150° (*Arth,* A. ch. [6] 7, 481).

Fp. 62°. Benzol: $p = 1{,}87$. $(\alpha)_D = -81{,}52^0$. (*Arth*).
$t = 20^0$.

Krystallmessungen: *Arth* (l. c.).

Beim Erhitzen von Menthol mit Phtalsäureanhydrid auf 110—140° entstehen (*Arth,* A. ch. [6] 7, 485 f):

Phtalsäuremonomenthylester, $C_6H_4\begin{cases} CO \cdot OC_{10}H_{19} \\ COOH \end{cases}$:

Fp. 110°. Benzol: $p = 1{,}575$ $(\alpha)_D = -105{,}55^0$ (*Arth*).
$t = 20^0$.

Phtalsäuredimenthylester, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\cdot OC_{10}H_{19}\\ CO\cdot OC_{10}H_{19}\end{matrix}$:

Fp. 133°. Benzol: p = 2,006. (α)D = — 94,72° (*Arth*, l. c. p. 486).
t = 20°.

l-Menthon, Linksmenthon, $C_{10}H_{18}O$:

Entsteht durch Oxydation des Linksmenthols. Wird zu Rechtsmenthon invertiert. Sdp. 207°; d_{20} = 0,8960; (α)D = — 28,18° (*Beckmann*, A. 250, 328).

Molekulargewicht ist einfach (*Beckmann*, l. c.).

Molekulare Refraktion ergiebt die Abwesenheit von Aethylenbindung (*Nernst*, A. 250, 329).

Linksmenthon vereinigt sich leicht mit Hydroxylamin zu

Linksmenthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$:

Fp. 58°. Linksdrehend: Alkohol, p = 20. (α)D = — 41,97° (*Beckmann*, A. 250, 331).

Molekulargewicht: in Eisessig einfach, in Benzol doppelt (*Beckmann*, l. c.).

Linksmenthonoximchlorhydrat, $C_{10}H_{18}NOH\cdot HCl$:

Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Oxims (*Beckmann*, A. 250, 333); zerfällt mit Wasser unter Salzsäureabspaltung.

Fp. 118—119°. Alkohol: p = 10. (α)D = — 61,16°.

Aus Bromwasserstoffpulegon (s. d.) entsteht eine dem Linksmenthon sehr ähnliche Verbindung (A. 262, 25).

d-Menthon, Rechtsmenthon, $C_{10}H_{18}O$:

Entsteht aus dem Linksmenthon durch Inversion mittelst Säuren (am vollkommensten mit konzentrierter Schwefelsäure) (*Beckmann*, A. 250, 334).

Sdp. 208°; d = 0,9000. (α)D = + 28,14° (A. 250, 335).

Molekulargewicht und Refraktion sind gleich denen von Linksmenthon (A. 250, 336); mit Hydroxylamin entsteht auch hier das Oxim:

Rechtsmenthonoxim, $C_{10}H_{18}NOH$:

Farbloses, dickflüssiges Oel. Linksdrehend.

Alkohol: p = 20. (α)D = — 4,85, resp. — 6,67°. (A. 250, 338).

Molekulargewicht: wie beim Linksmenthonoxim (*Beckmann*, A. 250, 338).

Wie beim Linksmenthonoxim, entsteht auch hier durch Salzsäuregas (A. 250, 340) das

Rechtsmenthonoximchlorhydrat, $C_{10}H_{18}NOH{\cdot}HCl$:

Fp. 95—100° Alkohol: p = 10 (α)D = —24,48°.

Die Drehung der Menthone wird beim Lösen in Alkohol verändert (*Beckmann,* A. 250, 342); so gaben z. B.

	Rechtsmenthon:	Linksmenthon:
unverdünnt:	(α)D = + 27,79°	(α)D = — 23,01°
in Alkohol, p = 20:	(α)D = + 30,86°	(α)D = — 19,95°

Durch Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linksmenthon kann die Drehung beider zum Verschwinden gebracht werden; indessen ist das Produkt keine racemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge, da Behandeln mit Hydroxylamin leicht eine Trennung beider Komponenten ermöglicht (*Beckmann,* A. 250, 343).

Säuren und Basen wirken stark invertierend sowohl auf Rechts- wie auf Linksmenthon, so dass stets ein Rückgang der Drehung und ein Uebergang der einen Modifikation in die andere eintritt, ohne dass eine Tendenz zur Bildung eines inaktiven Produkts vorhanden wäre (*Beckmann*). Auch bei längerem Aufbewahren für sich, bei andauerndem Erhitzen im Glasröhrchen oder beim Erhitzen mit Wasser — jedoch nicht beim Destillieren — tritt Inversion ein. (*Beckmann,* A. 250, 348 f.)

Dagegen sind die Menthonoxime den gleichen Operationen gegenüber auffallend beständig (*Beckmann,* A. 250, 359). —

Bei der Reduktion durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielten *Andres* und *Andreeff* (B. XXV, 619) aus Linksmenthonoxim, *Negoworoff* (l. c. 620) aus Rechtsmenthonoxim die entsprechenden Links- und Rechtsmenthylamine.

Linksmenthylamin, Sdp. 204° bei 752 mm, d°/₀ = 0,8685,
Alkohol: (α)D = —33. (*Andres* und *Andreeff,* B. XXV, 620).

Rechtsmenthylamin, Sdp. 206—207° corr. (747 mm); d°/₀ = 0,8749.
Alkohol: p = 10,78. (α)D = — 9,26° (*Negoworoff,* l. c.).

Wenn man in eine ätherische Lösung von l-Menthon, die mit metallischem Natrium versetzt ist, Kohlensäure einleitet, so entsteht das Natriumsalz der

Menthondicarbonsäure, $C_{10}H_{16}O{\cdot}(COOH)_2$:

Fp. der Säure 128,5° (*Brühl,* B. XXIV, 3397); Konstitution: B. XXIV, 3401.

N. Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$;
Terpinhydrat, $C_{10}H_{18}(OH)_2 + H_2O$

```
                              CH3   CH3
                                \  /
      C3H7                       CH                      C3H7
       |                         |                        |
      C—OH                       C                        CH
     /    \                    / | \                    /    \
 H2C        CH2            H2C   OH   CH2       (HO)HC        CH2
 H2C        CH2            H2C   OH   CH2       (HO)HC        CH2
     \    /                    \ | /                    \    /
      C—OH                       C                        CH
       |                         |                        |
      CH3                       CH3                      CH3
      I.                        Ia.                       II.
```

I. *Brühl* (B. XXI, 463. 1888).
Ia. *Wallach* (B. XXIV, 1542. 1891).
II. *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 472. 1883).
Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 467).
Terpinhydrat ist optisch inaktiv (A. 239, 21).

Es entsteht aus Terpentinöl beim Stehen mit Wasser oder beim Behandeln mit Salpetersäure, sowie aus Terpineol beim Stehenlassen mit Salzsäure und aus Dipentendihydrochlorid in Berührung mit Wasser oder verd. Alkohol.

Fp. 116—117°; beim Erhitzen verliert das Terpinhydrat Wasser unter Bildung von

Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$; dasselbe ist sehr hygroskopisch und siedet konstant bei 258° (corr.); der Schmelzpunkt des Terpins wurde zu 102° und 104 bis 105° gefunden (*Wallach*, A. 230, 248). Alkoholische Terpinlösung vermag nicht Brom zu entfärben.

Terpinhydrat giebt mit Salzsäure Dipentendihydrochlorid (Fp. 50°), die entsprechende Umwandlung wird auch durch Jodwasserstoff herbeigeführt. Bei der Zerlegung des Terpinhydrats durch Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure —) oder durch wasserentziehende Mittel (Kaliumdisulfat —) entstehen je nach den Umständen: Terpinen, Terpinolen, Dipenten als Kohlenwasserstoffe, sowie Terpineol ($C_{10}H_{18}O$) (*Wallach*, A. 230, 258), — unter den mit Säuren entstehenden Spaltungsprodukten finden sich auch regelmässig kleine Mengen Cineol (*Wallach*, A. 239, 18).

Bei der Oxydation des Terpins mit Salpetersäure entsteht u. a. Terebinsäure, mit Chromsäure Terpenylsäure, welche beide auch bei der Oxydation des Pinols, bezw. Pinolglycols sich bilden (s. d.).

O. Terpineol, $C_{10}H_{17} \cdot OH$:

```
I.   C3H7              II.   C3H7
      |                        |
     COH                       C
    /   \                    //  \
 HC      CH2              HC      CH2
 ||      |                |       |
 HC      CH2              H2C     CH2
    \   /                    \   /
     CH                        C
      |                       / \
     CH3                   CH3   OH
```

I. *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 472. 1883).
II. *Brühl* (B. XXI, 465. 1888).

Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow* und *Flawitzky* (J. pr. [2] 32, 497.)
Flawitzky (B. XX, 1959).
Gladstone (Soc. 49, 609).
Wallach (A. 245, 196).

Das Terpineol ist als ein ungesättigter einatomiger Alkohol aufzufassen: die Refraktion ergiebt das Vorhandensein einer Aethylenbindung; Terpineol addiert Brom (*Wallach,* A. 230, 266); mit Salzsäure und Jodwasserstoff entstehen die entsprechenden Dipentenderivate ($C_{10}H_{18}Cl_2$, Fp. 50° u. s. f.) (A. 230, 265). Durch Wasserabspaltung entstehen aus Terpineol Dipenten, Terpinen, Terpinolen (*Wallach,* A. 239, 20), beim Kochen mit Phosphorsäure bildet sich Cineol (A. 239, 21); Erhitzen des Terpineols auf 250° in zugeschmolzenen Röhren bewirkt keine Veränderung (*Wallach,* A. 239, 21).

d-Terpineol, Rechts-Terpenhydrat:

Entsteht durch Behandlung des Rechts-Terpens (Australen, d-Pinen) mit alkoholischer Schwefelsäure (*Flawitzky,* B. XX, 1957).

Sdp. 213,7—217,7° (corr.) bei 760 mm; $d^{19,5}/_4 = 0{,}9189$; $(\alpha)_D = +48{,}4°$ (*Flawitzky,* B. XX, 1959).

Beim Sättigen mit Salzsäuregas entsteht (*Flawitzky,* B. XX, 1960) $C_{10}H_{16} \cdot 2HCl$, Fp. 49,5°, also Dipentendihydrochlorid (s. d.)

Behandeln mit Essigsäureanhydrid liefert d-Isoterpen (s. d.)

l-Terpineol, Links-Terpenhydrat:

Entsteht bei der Behandlung von französischem (Links-) Terpentinöl (l-Pinen) mit alkoholischer Schwefelsäure (*Flawitzky,* B. XII, 2354).

Sdp. 217,7—220,7° (corr.) bei 766,3 mm; $d_{18} = 0{,}9201$; $(\alpha)_D = -56{,}2°$ (*Flawitzky,* B. XII, 2355).

Die optische Aktivität des linksdrehenden Terpenhydrats sinkt in der Lösung in alkoholischer Schwefelsäure rasch und kann zuletzt ganz verschwinden (B. XII, 2354).

Bei der Sättigung mit gasförmiger Salzsäure entsteht inaktives (Dipenten-) Dichlorhydrat vom Fp. 49° (ib.). Bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht l-Isoterpen (s. d.).

Andere aktive, Terpilenole genannte Körper: *Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 102, 433.

Sdp. 218—223°; $d_0 = 0{,}961$. $(\alpha)_D = -64{,}3°$. (cf. auch A. ch. [6] 16, 247.)

i-Terpineol:

Entsteht aus Terpinhydrat bei der Behandlung mit Säuren (*Tilden, Wallach*, A. 230, 264).

Inaktiv (*Wallach*, A. 239, 21).

Sdp. 218°; $d_{20} = 0{,}9357$ (*Wallach*, A. 245, 196).

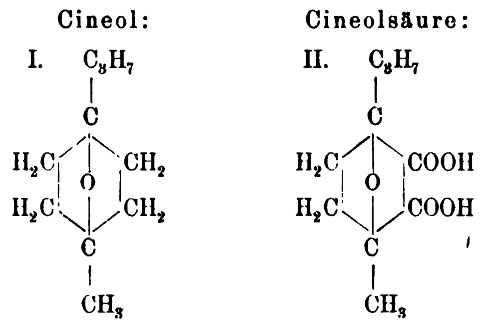
Mit Salzsäuregas entsteht

$C_{10}H_{18}Cl_2$, Fp. 50° (also Dipentendihydrochlorid, s. d.).

Beim Stehen mit sehr verd. Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nimmt i-Terpineol Wasser auf unter Bildung von Terpinhydrat ($C_{10}H_{20}O_2 + H_2O$) (*Tilden, Wallach*, A. 230, 266).

Ein inaktives Terpilenol aus Kautschin: *Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 102, 1556 (cf. auch: A. ch. [6] 9, 513).

P. i-Cineol, Eucalyptol, Cajeputol, $C_{10}H_{18}O$:



I. *Richter*, Dissertat. Stuttgart 1885; — *Brühl* (B. XXI, 461. 1888); I und II: *Wallach* (A. 258, 335. 1890; B. XXIV, 1572. 1891). *Kanonnikow* (B. XIV, 1699).

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone* (Soc. 45, 241). *Wallach* (A. 245, 195).

Das **Cineol** ist optisch inaktiv. (A. 239, 21).

Es kommt vor als wesentlicher Bestandteil im Ol. Cinae, Ol. Eucalypt. globul., Ol. Cajeputi, ferner aber auch im australischen Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Lorbeeröl, Salbeiöl, Spicköl, Myrthenöl, Campheröl, Lavendelöl u. a. (*Wallach,* A. 225, 291; 230, 227; 239, 21; 245, 195; 246, 265, 280; 252, 98, 104; 271, 20).

Fp. 1°; Sdp. 176°; $d_{20} = 0{,}9267$; Brechungsexponent $n_D = 1{,}45839$ (A. 239, 22; 245, 195).

Cineol giebt charakteristische lose Additionsprodukte mit Br_2, J_2, HCl, HBr (A. 225, 300, 303; 230, 227; 246, 280).

Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel geht Cineol direkt in Dipenten über (A. 225, 310), ebenso gut lassen sich aber auch quantitativ Dipentenderivate (—Dihydrochlorid etc., — Tetrabromid: A. 225, 297, 306) daraus gewinnen.

Cineol kann sich auch bilden aus Terpinhydrat und Terpineol (A. 239, 18, 21; 246, 265), während Pinen unter Wasseraufnahme leicht in die letzten Verbindungen übergeht.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt Cineol (A. 246, 268).

Cineolsäure, $C_8H_{14}O\cdot(COOH)_2$:

Fp. 196—197°.

Weitere Derivate der Cineolsäure: *Wallach* (A. 246, 271 ff; 258, 320 ff; 271, 21 ff).

Aus Cineolsäure lässt sich Bihydro-m-Xylol erhalten (*Wallach,* A. 258, 326).

Q. Borneol, $C_{10}H_{17}\cdot OH$:

Isomer mit Fenchylalkohol (s. d.).

Konstitutionsformeln:

I. *Kekulé* (B. VI, 932) stellt für das Borneol, als den zugehörigen Alkohol des Ketons Campher, die folgende Formel auf:

```
        C3H7
         |
         CH
       /    \
   H2C        CH2
    |          |
   HC         CHOH
       \\   /
         C
         |
        CH3
```

II. *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 469. Sept. 1883) ändert diese

Formel auf Grund der optischen Daten dahin ab, dass, statt der nicht vorhandenen Aethylenbindung, eine Parabindung in dem *Kekulé*'schen Borneolschema angenommen wird:

II. C_3H_7 — C; H_2C, CH_2, H_2C, $CH\cdot OH$; C — CH_3

Wallach (A. 230, 269, 1885; B. XXIV, 1555) stellt die gleiche Formel II auf.

Brühl (B. XXI, 470; XXIV, 3726) spricht sich im Resumé über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Borneols ebenfalls für die Abwesenheit von Aethylen- und Anwesenheit einer Parabindung aus und adoptiert die Formel II;

III. *Collie* (B. XXV, 1140) giebt, in Anlehnung an seine Anschauung über die Konstitution des Camphers, dem Borneol folgende Gruppierung:

III. CH_2; $CH_3\cdot HC$, $CH—CH_2$; $HO\cdot HC$, $CH—CH\cdot CH_3$; CH_2

IV. *Oddo* (G. XXI, II, 560) betrachtet das Borneol als aus zwei hexagonalen Ringen bestehend, die mit einander in m-Stellung verbunden sind; die von ihm für den Raum aufgestellte Figur des (labilen und) stabilen Borneols lässt sich für die Ebene folgendermassen schematisieren (Zb. 1892 I, 533):

IV. H_2C CH; H_2C, H_2C, CH_2; H_2C—$\underset{H}{C}$, $C\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{OH}$; $HCCH_3$

Borneol kommt vor im Rosmarin-Oel, im Dryobalanops camphora (Borneocampher), und entsteht neben racemischem Borneol bei der Destillation von Bernstein mit wässerigem Alkali (cf. *Haller*, C. r. 104, 67).

Es kann synthetisch gewonnen werden aus d-Campher durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (*Berthelot,* A. ch. [3] 66, 79), oder beim Behandeln mit Natrium (*Baubigny,* A. ch. [4] 19, 221; *Jackson-Menke,* B. XV, 16, 2730; *Immendorff,* B. XVII, 1036; *Wallach,* A. 230, 225; *Brühl,* XXIV, 3384).

Indessen entstehen hierbei stets Borneole mit variablem Drehungsvermögen, das von $\pm$ 1° bis $\pm$ 37° schwanken kann, während aus diesen Borneolgemischen durch Oxydation immer der ursprüngliche Campher (mit $(\alpha)_D = +41{,}8^0$) regeneriert wird (*de Montgolfier,* Dissert. Paris 1878; *Haller,* C. r. 105, 228). Diese Veränderlichkeit in dem Drehungsvermögen der künstlichen Borneole veranlasste *Montgolfier* zu der Annahme, dass bei der Reduktion ein wechselndes Gemisch sich bilde von einem Camphol (Borneol), dessen Drehungsvermögen die gleiche Richtung wie der als Ausgangsmaterial dienende Campher besitze, und einem Camphol mit entgegengesetztem Drehungsvermögen. Bei der Fraktionierung des nach *Baubigny*'s Verfahren gewonnenen Rohborneols gelang es *Montgolfier,* zwei entgegengesetzt drehende Camphole zu isolieren; er stellt folgende neun Variationen der Borneole auf (Dissertation, Paris, 1878. p. 59):

Rechtstypus:	Linkstypus:
1. Rechts stabil,	4. Links stabil,
2. Links labil und	5. Rechts labil,
3. deren Combination.	6. Combination von 4 und 5.

Racemischer Typus:

7. Combination von 1 und 4,
8. Combination von 2 und 5.
9. Inaktiv an sich.

Montgolfier hat ferner gezeigt, dass ein solches Gemisch 3. oder 6. der Camphole beim Kochen für sich oder mit Natrium seine Drehung erhöht unter Umwandlung der labilen in die stabile Modifikation; *Haller* (C. r. 109, 30) benutzt die Acetate, um durch deren fraktionierte Krystallisation das des beständigen α-Camphols (α-Borneols) herauszutrennen; dass man, bei Einhaltung gewisser Kautelen, mit Natrium selbst ein inaktives Camphol erhalten kann, das bei der Rückwärtsoxydation wieder den ursprünglich aktiven Campher liefert, hat *Haller* (C. r. 105, 229) gezeigt.

Auch durch Erhitzen mit Stearinsäure auf 275° kann die labile Linksmodifikation zerstört werden (*Montgolfier,* A. ch. [5] 14, 38).

Haller (C. r. 109, 188) schlägt für die stabile Form die Bezeichnung α-Camphol, für die labile Modifikation β-Camphol oder Isocamphol vor und unterscheidet (vergl. ausführliche Arbeit A. ch. [6] 27, 421):

α-Camphole (stabil):	β-Camphole (labil):
1. rechts,	1. rechts,
2. links.	2. links.

d-Borneol, Borneocampher, identisch mit Rechts-α-Camphol:

Der entsprechende Campher ist der Rechtscampher. Addiert Halogenwasserstoff (*Wallach,* A. 230, 226).

Fp. 203° (*Beckmann,* A. 250, 353), 206—207° (*Plowmann,* J. 1874, 537; *Wallach,* A. 230, p. 226); 208—208,5° (*Brühl,* B. XXIV, 3377), 208—210° (*Haller,* C. r. 105, 68).

Sdp. 212° (*Kachler,* A. 197, 88). d = 1,011 (*Plowmann).*

Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow,* J. r. G. XV, 467.

Wurde von *Biot* (C. r. 11, 370) als rechtsdrehend erkannt:

Alkohol: p = 13,33. (α)j = +33,4°.

Kachler (A. 197, 90) fand für eine Lösung von p = 17,54 in Essigäther: (α)D = +32,7°;

Montgolfier (C. r. 84, 445) giebt (α)D = +37°;

Beckmann (A. 250, 353) ermittelte für natürlichen Borneocampher p = 20 in Alkohol: (α)D = +37,44°;

Haller (C. r. 109, 30) fand für das (aus dem durch Campherreduktion entstandenen Campholgemisch) in Form des Acetats isolierte und verseifte künstliche d-α-Camphol: (α)D = + 37,63°.

Derivate: Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$.

Entsteht aus natürlichem und künstlichem Borneol und Phosphorpentachlorid. (*Kachler,* A. 197, 93; *Wallach,* 230, 231).

Fp. 157°. Linksdrehend: Essigäther. c = 17,2.

t = 20°. (α)D = ca. —23°. (*Kachler,* A. 197, 95).

Beim Erhitzen geht es unter Salzsäureverlust über in d-Camphen (s. d.).

Bornylbromid, $C_{10}H_{17}Br$:

Aus Borneol und rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (*Kachler,* A. 197, 98). Fp. 74—75°.

Bornylmethyläther, $C_{10}H_{17}OCH_3$; Sdp. 194,5° bis 733 mm (*Baubigny,* A. ch. [4] 19, 221); 193,5—195° bei 752 mm (*Brühl,* B. XXIV, 3380). Molekularrefraktion, Dichte: *Brühl* (B. XXIV, 3714).

Bornyläthyläther, $C_{10}H_{17}OC_2H_5$:

Sdp. 202° (*Baubigny,* l. c.) 204—204,5° (*Brühl);* Molekularrefraktion und Dichte (*Brühl,* B. XXIV, 3714).

Ein mit diesem Aethyläther isomeres

Aethylborneol $C_{10}H_{17}\cdot OC_2H_5$

erhielten *Lafont* und *Bouchardat* (C. r. 104, 695) aus Terebenthenchlorhydrat ($[\alpha]_D = -28,3^0$) und alkoholischem Kaliumacetat bei 150^0.

Sdp. $205-208^0$. $(\alpha)_D = +26,3^0$.

$$d_0 = 0,9490.$$

Bornylmethylenäther $(C_{10}H_{17}O)_2 : CH_2$: Fp. $167-168^0$; Sdp. $150-160^0$ bei 30 mm Druck (*Brühl*, B. XXIV, 3379).

Krystallform, Molekularrefraktion und -Dispersion: *Brühl* (B. XXIV, 3715).

Benzylborneol, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CHOC_7H_7 \end{array}\right.$:

Entsteht, neben Benzylcampher, bei der Behandlung von Jodcampher mit Benzylchlorid (*Haller*, C. r. 112, 1494).

Sdp. $215-216^0$ bei 80 mm.

Bornylamin, $C_{10}H_{11}NH_2$:

Entsteht aus Rechtscampher beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf $220-240^0$ (*Leuckart* und *Bach*, B. XX, 104; *Wallach*, A. 269, 347), oder durch Reduktion des Campheroxims (B. XX, 111).

Fp. $158-160^0$. Sdp. $199-200^0$. Linksdrehend. Alkohol: $p = 12,5$. $(\alpha)_D = -18,6^0$ (*Leuckart* und *Bach*).

Giebt gut krystallisierende Verbindungen mit Säuren u. a. (cf. *Leuckart* und *Bach*, B. XX, 106 ff; *Griepenkerl*, A. 269, 349 ff).

Beim Erhitzen der Base oder ihrer Formylverbindung mit Essigsäureanhydrid auf $200-210^0$ entsteht Camphen (*Griepenkerl*).

Acetat, $C_{10}H_{17}O_2C_2H_3$:

Entsteht aus Dryobalanops-Borneol durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig (*Montgolfier*, A. ch. [5] 14, 50; *Haller*, C. r. 109, 29) oder aus den künstlichen Campholen durch Eisessig (*Haller*, C. r. 109, 30). Beim Verseifen entsteht gewöhnliches Borneol.

Fp. 24^0. Sdp. $225-227^0$ (*Haller*).

$(\alpha)_D = +44,38^0$, resp. $44,58^0$, $44,97^0$ (*Haller*, C. r. 109, 30).

Benzoat, $C_{10}H_{17}\cdot O_2CC_6H_5$:

Haller (C. r. 109, 31) stellte diesen Körper dar aus reinem Borneol durch Kochen mit Benzoylchlorid.

Fp. $25,5^0$. $(\alpha)_D = +43,92^0$ (*Haller*).

Succinate: Neutrales: $\begin{array}{l} CH_2CO\cdot OC_{10}H_{17} \\ | \\ CH_2CO\cdot OC_{10}H_{17} \end{array}$, saures: $\begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ CH_2CO\cdot OC_{10}H_{17} \end{array}$.

Bilden sich beim Erhitzen (auf 130—140°) von natürlichem Borneol und Bernsteinsäure (*Haller,* C. r. 108, 410).

Neutrales d-Borneolsuccinat: Fp. 83,7°. $(\alpha)_D = +42,05°$.

Saures d-Borneolsuccinat: Fp. 58°. $(\alpha)_D = +35,59°$.

Phtalate: Neutrales — $C_6H_4\langle\begin{array}{l} CO\cdot OC_{10}H_{17} \\ CO\cdot OC_{10}H_{17} \end{array}$;

saures — $C_6H_4\langle\begin{array}{l} CO\cdot OC_{10}H_{17} \\ COOH \end{array}$.

Bilden sich beim Erhitzen (auf 130°) von Borneol und Phtalsäureanhydrid (*Haller,* C. r. 108, 456).

Neutrales d-Borneolphtalat: Fp. 101,12°. $(\alpha)_D = +79,54°$.

Saures d-Borneolphtalat: Fp. 164,48°. $(\alpha)_D = +58,38°$.

Camphorate, neutrales: $C_8H_{14}\langle\begin{array}{l} CO\cdot OC_{10}H_{17} \\ CO\cdot OC_{10}H_{17} \end{array}$;

saures: $C_8H_{14}\langle\begin{array}{l} CO\cdot OC_{10}H_{17} \\ COOH \end{array}$.

Entstehen aus Rechtscamphersäureanhydrid und Rechtsborneol beim Erhitzen auf 210—215° (*Haller,* C. r. 110, 581). Dabei bilden sich verschiedene neutrale Ester von Fp. 102—128° und $(\alpha)_D = +30,83°$ bis $+52,08°$, sowie verschiedene saure Ester vom Fp. 176—178° und $(\alpha)_D = +31°$ bis $+40°$.

d-Bornylphenylurethan, $CO\langle\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ OC_{10}H_{17} \end{array}$.

Bildet sich aus Rechtsborneol und Phenylisocyanat (*Leuckart,* B. XX, 115; *Haller,* C. r. 110, 150).

Fp. 137,75° (*Haller*). Toluol $^1/_2$ Mol. pro 1 Lit. $[\alpha]_D = +34,22°$ *(Haller).*

d-Borneolcarbonat, $CO\langle\begin{array}{l} OC_{10}H_{17} \\ OC_{10}H_{17} \end{array}$.

Entsteht aus Natriumborneol und Cyan (*Haller,* Bl. 37, 410; C. r. 105, 230).

Fp. 220,6. $[\alpha]_D = +14,37°$.

d-Chloralbornylat, $CCl_3 \cdot CH \langle {OC_{10}H_{17} \atop OH}$.

Entsteht beim Vermischen von Rechtsborneol mit Chloral (*Haller,* C. r. 112, 144).

Fp. 55—56°. Benzol, ½ Mol. pro 1 Lit. $[\alpha]_D = +30,13°$.

β-Rechtsborneol, Rechtsisocamphol, β-Rechtscamphol, $C_{10}H_{18}O$:

Entsteht neben dem α-Linksborneol bei der Reduktion des Linkscamphers; bei der Oxydation wandelt es sich wieder in diesen zurück (*Haller,* C. r. 109, 187).

Das Drehungsvermögen eines nicht ganz reinen (α-Linkscamphol enthaltenden) Präparats war: in Alkohol: Petroleum: Toluol:
$(\alpha)_D = -1,30°$ $-5,19°$ $-6,49°$.

l-Borneol, Linksborneol, Baldriancampher, α-Links-Camphol (-Borneol).

Wird gewonnen aus Baldrianöl, aus Ngaïcampher, Krapp, Bang-Phiên (alle identisch: *Haller,* C. r. 104, 68). Der entsprechende Campher ist der l- (Matricaria-) Campher; bei der Reduktion desselben entsteht ein Gemisch von l-Borneol und labilen β-d-Borneol (*Haller,* C. r. 109, 187).

Fp. 204° (*Honbury,* J. 1874, 537; *Beckmann,* A. 250, 353), 208—210° (*Haller,* C. r. 105, 68). d = 1,02 (*Haller*).

Alkohol. p = 20. $(\alpha)_D = -37,74°$ (*Beckmann,* A. 250, 353).
$(\alpha)_D = -37,77°$ (*Haller,* C. r. 108, 456; 109, 31).

l-Benzylborneol, $C_8H_{14} \langle {CH_2 \atop | \atop CHOC_7H_7}$:

Entsteht aus l-Campherjodid und Benzylchlorid (*Haller,* C. r. 112, 1494). Sdp. 215—216° bei 80 mm Druck.

Folgende Derivate wurden aus Baldriancampher, ganz analog denen des Rechtsborneols, gewonnen.

Linksborneolacetat, $C_{10}H_{17}O \cdot OCCH_3$:

Fp. 24°. $(\alpha)_D = -44,02$ bis $44,45°$ (*Haller,* C. r. 109, 30).

Linksborneolbenzoat, $C_{10}H_{17}O \cdot OCC_6H_5$:

Fp. 25,50°. $(\alpha)_D = -44,18°$. *Haller,* C. r. 109, 31); giebt beim Verseifen das Linkscamphol $(\alpha)_D = -37,87°$.

Neutrales l-Borneolsuccinat, ${CH_2-CO \cdot OC_{10}H_{17} \atop | \atop CH_2-CO \cdot OC_{10}H_{17}}$:

Fp. 83,7°. $(\alpha)_D = -42,39°$. (*Haller,* C. r. 108, 411); giebt beim Verseifen das Linkscamphol $(\alpha)_D = -37,77°$.

Saures Succinat: $\begin{array}{l} CH_2—CO·OC_{10}H_{17} \\ | \\ CH_2—CO·OH \end{array}$:

Fp. 50°. $(\alpha)_D = -35,94°$ (*Haller*, C. r. 108, 411).

Neutrales Phtalat, $C_6H_4\langle\begin{array}{l} CO·OC_{10}H_{17} \\ CO·OC_{10}H_{17} \end{array}$:

Fp. 101,12°. $(\alpha)_D = -79,14°$ (*Haller*, C. r. 108, 457).

Saures Phtalat: $C_6H_4\langle\begin{array}{l} COOH \\ CO·OC_{10}H_{17} \end{array}$:

Fp. 164,48°. $(\alpha)_D = -58,27°$ (*Haller*, C. r. 108, 457).

Die Camphorate sind ebenfalls nicht einheitlich, d. h. es bilden sich bei der Reaktion mehrere Isomere, ganz wie beim Rechtsborneol (*Haller*, C. r. 110, 582).

Links-α-Bornylphenylurethan: $CO\langle\begin{array}{l} NHC_6H_5 \\ OC_{10}H_{17} \end{array}$:

Fp. 137,25°. $[\alpha]_D$*) $= -34,79°$ (*Haller*, C. r. 110, 151).

Carbonat, $CO\langle\begin{array}{l} OC_{10}H_{17} \\ OC_{10}H_{17} \end{array}$:

Fp. 219,4°. $[\alpha]_D = -44,1°$ (*Haller*, Bl. 41, 329; C. r. 105, 230).

l-Bornylat des Chlorals, $CCl_3·CH\langle\begin{array}{l} OC_{10}H_{17} \\ OH \end{array}$:

Fp. 55—56°. $[\alpha]_D$*) $= -30,13°$ (*Haller*, C. r. 112, 145).

β-Linksborneol, Linksisocamphol, β-Linkscamphol, $C_{10}H_{18}O$:

Aus dem durch Hydrogenisation des Rechts-Camphers entstandenen Campholgemisch von *Haller* (C. r. 109, 188) isoliert.

		absol. Alkohol:	Petroleum:	Toluol:
Fp. 211°.	$[\alpha]_D$*) =	—33,11°	—26,62°	—20,99°.

Ist in den entsprechenden Lösungsmitteln leichter löslich, als das entsprechende α-Isomere. Bei der Oxydation liefert es wieder den Rechtscampher (*Haller*, C. r. 108, 188).

---

*) Die Konzentration war je $^1/_2$ Mol. pro 1 Lit. Benzol- oder Toluollösung.

Da die Wärme auf die β-Camphole umwandelnd wirkt, so konnten nur solche Derivate des β-Linksborneols untersucht werden, die ihre Entstehung ohne Wärmezufuhr nehmen. So wurden dargestellt:

β-Linksbornylphenylurethan, $CO\begin{matrix}/NHC_6H_5\\ \backslash OC_{10}H_{17}\end{matrix}$:

Fp. 130,05°. [α]D*) = — 56,77° (*Haller*, C. r. 110, 151), bleibt in Alkohol- und Toluollösung unverändert.

β-Links-Bornylat des Chlorals, $CCl_3\cdot CH\begin{matrix}/OC_{10}H_{17}\\ \backslash OH\end{matrix}$:

Nicht krystallisierbar. [α]D*) = — 56,40° (*Haller*, C. r. 112, 145).

Folgende Tabelle illustriert das optische Verhalten der isomeren Linkscamphole in verschiedenen Lösungsmitteln (*Haller*, C. r. 112, 143 f, sowie A. ch. [6] 27, 425):

t = 13—15°. Die Lösungen enthalten je 1/2 Molekel pro Liter.

	CH_3OH	C_2H_5OH	Isopropylalk.	i-C_4H_9OH	$(CH_3)_2CO$
α-Linkscamphol: (α)D = —	35,93	37,33	37,23	37,23	37,87
β-Linkscamphol: (α)D = —	33,00	32,90	33,33	33,54	22,94

	Ligroin	Essigester	C_6H_6	C_7H_8	Xylol	p-Methylpropylbenzol.
α-Linkscamphol: (α)D = —	37,12	37,55	37,66	37,87	37,66	—37,66
β-Linkscamphol: (α)D = —	22,72	22,78	19,18	18,93	18,95	—18,95

Das Rotationsvermögen des α-Links-Camphols (Linksborneols) ist — bis auf den Methylalkohol — konstant und von der Natur des Lösungsmittels unabhängig; das Drehvermögen des β-Linkscamphols hingegen erweist sich als sehr veränderlich, und zwar bilden einerseits die vier Alkohole eine Gruppe, andrerseits üben die vier Kohlenwasserstoffe die gleiche Wirkung aus.

Haller (C. r. 109, 189) nimmt an, dass die spezifische Rotation des reinen β-Linkscamphols gleich der des α-Isomeren = 37—38° sein dürfte.

*) Konzentration: 1/2 Molekel pro 1 Lit. Benzol- oder Toluollösung.

Bouchardat und *Lafont* (C. r. 113, 551) erhielten bei der Einwirkung von Benzoësäure auf Terpentin bei 150° eine Linkscamphenol genannte Verbindung $C_{10}H_{18}O$, vom Fp. 193°, Sdp. 212°, $(\alpha)_D = -31{,}15°$, welche sie für identisch halten mit dem Linksborneol.

Inaktive Camphole.

Sie entstehen:

1) durch Vereinigung gleicher Teile α-Rechts- und α-Linkscamphol (Borneol): Fp. 210,3° (*Haller*, C. r. 105, 68); ferner

2) durch Reduktion des Rechtscamphers: Fp. 210,4°, sowie

3) des Linkscamphers: Fp. 210,6° (*Haller*, C. r. 105, 229). Durch Oxydation dieser inaktiven, im Fp. identischen, trotzdem aber ganz verschiedenen Camphole erhält man rückwärts wieder die aktiven Campher, und zwar bei 2) den Rechts-, bei 3) den Linkscampher;

4) beim Vermischen gleicher Teile α-Rechtscamphol und β-Linkscampol:

	in Alkohol:	Petroleum:	Toluol:	
$(\alpha)_D =$	0°	+3,82°	+7,01°.	(*Haller*, C. r. 109, 189).

5) Ein anderes inaktives Borneol haben *Bouchardat* und *Lafont* (C. r. 102, 171) aus inaktivem Camphen durch Fixation von Essigsäure und nachherige Verseifung erhalten:

Fp. 185,5—190°. Sd. 208—211°.

6) *Armstrong* und *Tilden* (B. XII, 1755) erhielten bei der Destillation von Rohcolophen ein dem gewöhnlichen Borneol ganz entsprechendes inaktives Borneol vom Schmelzpunkt 198—199°.

7) Das Bernsteincamphol ist ebenfalls ein racemisches Camphol und liefert eine racemische Camphersäure vom Fp. 202° (*Haller*, C. r. 104, 68; 105, 68).

Derivate (racemische, inaktive):

Inaktives Acetat, entsteht beim Vermischen gleicher Teile des Rechts- und Linksborneolacetats (Fp. 24°): ist jedoch flüssig (*Haller*, C. r. 109, 29).

Benzoat, aus gleichen Teilen Rechts- und Linksborneolbenzoat (Fp. 25,5°) (*Haller*, C. r. 109, 31): Fp. 20°.

Neutrales Succinat, aus gleichen Teilen α-Rechts- und α-Linkscampholsuccinat (*Haller*, C. r. 108, 411): Fp. 82,3° (die aktiven Componenten schmelzen bei 83,7°).

Saures Succinat, analog entstanden: Fp. 56,50°.

Phtalate, durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen α-Rechts- und α-Linksborneolphtalat (*Haller*, C. r. 108, 457):

neutrales Phtalat, Fp. 118° (akt. Komponenten schmelzen bei 101,12°),

saures Phtalat, Fp. 158,34° (akt. Komponenten schmelzen bei 164,48°).

Bornylphenylurethan, entsteht sowohl durch Vereinigung von α-Rechts- und α-Linksbornylphenylurethan, als auch direkt aus racemischen $\binom{+\ \ -}{\alpha\ \ \alpha}$ Borneol, der Schmelzpunkt ist 140° (*Haller*, C. r. 110, 151).

Aus einem inaktiven Camphol (α-Rechts- vereint mit β-Linksborneol) entstand ein Urethan vom Fp. 133°, dessen Drehung in Toluol ($^1/_2$ Mol. auf 1 Lit.), $(\alpha)_D = -7{,}50°$; das aus einem anderen inaktiven Camphol (α-Links- vereint mit β-Rechtsborneol) entstandene Phenylurethan schmolz bei 132,60° und zeigte $(\alpha)_D = +7{,}32°$ *(Haller)*.

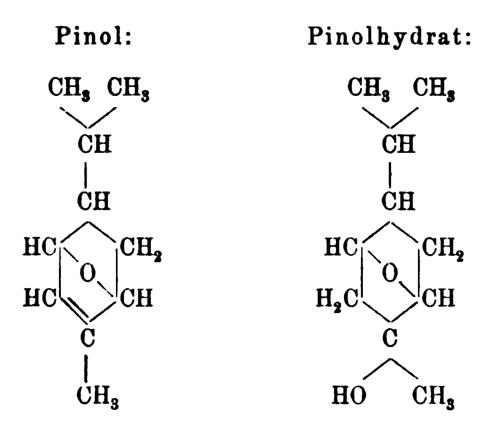
Bornylate des Chlorals entstehen:

1) Aus racemischen Camphol (α-Rechts- und α-Linksborneol); inaktiv, Fp. 55—56°;

2) aus dem in Alkohol inaktiven Camphol (α-Rechts- mit β-Linkscamphol) Syrup, $(\alpha)_D = -22,\ 12°$ (*Haller*, C. r. 112, 145).

R. Pinol, Sobreron, $C_{10}H_{16}O$;

Pinolhydrat, Sobrerol, $C_{10}H_{16}O{\cdot}OH_2$.



Wallach, A. 253, 259; B. XXIV, 1552; A. 259, 320.

Pinol[1]) ist optisch inaktiv. Es entsteht 1) aus den aktiven Sobrerolen durch Wasserentziehung (*Armstrong,* Chem. N. 61, 310), 2) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pinennitrosochlorid (*Wallach,* A. 253, 251). Reines Pinol lässt sich regenerieren aus dem selten schön krystallisierenden Pinoldibromid (s. u.) mittelst alkoholischen Kalis (A. 253, 254) oder metallischen Natriums (A. 259, 322).

Sdp. 183—184°; $d_{20} = 0{,}953$; Brechungsexponent bei 20°: $n_D = 1{,}46949$ (A. 253, 255).

Gegen Säurechloride, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Schwefelwasserstoff verhält sich das Pinol indifferent; dagegen vereinigt es sich leicht mit 1 Mol. Brom, mit Halogenwasserstoff und mit Nitrosylchlorid. Es enthält demnach eine Aethylenbindung und ein mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpftes Sauerstoffatom (*Wallach,* A. 253, 256).

Bei der Oxydation des Pinols mit Salpetersäure (A. 253, 257), sowie mit Kaliumpermanganat (A. 259, 317) entsteht

Terebinsäure, $(CH_3)_2 \!>\! C{-}CH(COOH){-}CH_2{-}CO$ (C und CO durch —O— verbunden):

Fp. 175—176° (*Wallach*).

Pinoldibromid, $C_{10}H_{16}O{\cdot}Br_2$:

Fp. 94°. Sdp. 143—144° bei 11 mm Druck (*Wallach,* A. 253, 253). Fp. 93,5° (*Armstrong,* Chem. N. 61, 310).

Krystallform: *Hintze* (A. 253, 253). Wird durch Ameisensäure zu Cymol reduziert (*Wallach,* A. 268, 225).

Pinoltribromid: A. 259, 323.

Pinol-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{16}O{\cdot}NOCl$:

Fp. 103°. Reagiert mit Basen unter Bildung von Nitrolaminen, cf. *Wallach* (A. 253, 262—267).

d-Sobrerol, d-Pinolhydrat, $C_{10}H_{16}O^{H}_{OH}$:

Entsteht aus Rechts-Terpentinöl durch Oxydation im Sonnenlicht (*Armstrong, Pope,* Chem. N. 61, 310; Soc. 59, 315). Giebt beim Erhitzen mit Schwefelsäure Sobreron oder Pinol (s. d.).

Fp. 150°; Krystallform: *Armstrong* und *Pope* (Soc. 59, 317).

Alkohol: c = 5. $(\alpha)_D = +150°$ (*Armstrong* und *Pope,* Soc. 59, 317).

l-Sobrerol, l-Pinolhydrat:

Entsteht aus Links-Terpentinöl durch Oxydation im Sonnenlicht (*Armstrong* und *Pope,* l. c.); beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht i-Sobreron (s. d.).

---

[1]) *Armstrong* (l. c.) nennt diesen Körper **Sobreron.**

Fp. 150°; Krystallform (Soc. 59, 317).

Alkohol: c = 5. $(\alpha)_D = -150°$ (*Armstrong* und *Pope*, Soc. 59, 317).

i-Sobrerol, Pinolhydrat:

Entsteht: a) aus Pinol durch Anlagerung von Bromwasserstoff und Umsetzung dieses Pinolmonohydrobromids ($C_{10}H_{16}O.BrH$) mit Alkali (*Wallach* und *Otto*, A. 259, 313),

b) durch Vermischen äquivalenter Mengen d- und l-Sobrerol (*Armstrong* und *Pope*, Soc. 59, 318).

Fp. 131° (A. 259, 314), 130,5—131° (Soc. 59, 318).

Krystallform: Soc. 59, 319 ff. In krystallographischer Beziehung sind die aktiven und das inaktive Sobrerol noch insoweit von speziellem Interesse, als sie eine überaus grosse Gleichheit besitzen: «ihre Axenverhältnisse, ihr Habitus, ihre optische Orientierung, die Stellung ihrer optischen Axen, Zeichen und Grösse der Doppelbrechung und ihre Spaltbarkeit sind (für alle drei Individuen) praktisch identisch» (Soc. 59, 320). Krystallformen: cf. *Miers* und *Pope*, Zeitschr. f. Kryst. 20, 321 ff.

Mit verd. Schwefelsäure liefert das Pinolhydrat rückwärts Pinol (A. 259, 315), dagegen ist Essigsäureanhydrid ohne Wirkung (ib.). Bei der Oxydation des Pinolhydrats mit Kaliumpermanganat entsteht (*Wallach*, A. 259, 319)

Terpenylsäure, $(CH_3)_2C - CH(CH_2COOH)(CH_2CO)$, mit O-Brücke zwischen C und CO (A. 259, 322).

Fp. 90° (*Wallach*), cf. *Fittig*, A. 208, 71; 256, 109.

i-Pinolglycol, $C_{10}H_{16}O(OH)_2$:

Entsteht aus Pinolglycoldiacetat (*Wallach*, A. 259, 311), oder aus Pinoldibromid mit Silberoxyd (A. 259, 312) oder Bleihydroxyd (*Früstück*, A. 268, 223).

Fp. 125° (*Wallach* und *Otto*, A. 259, 312).

Pinolglycoläther, $C_{10}H_{16}O\cdot(OC_2H_5)_2$: Fp. 52—53° (A. 253, 260).

Pinolglycoldiacetat, $C_{10}H_{16}O(OCOCH_3)_2$: Fp. 97—98° (A. 259, 311).

Pinolglycoldipropionat, $C_{10}H_{16}O\cdot(OCOC_2H_5)_2$: Fp. 106° (A. 268, 223).

S. d-Campher, Rechts-Campher, gewöhnlicher oder Laurineencampher: $C_{10}H_{16}O$.

Konstitution:

I. II. III. IV.

V. VI.

VIa. VII. VIIa.

VIII. IX.

X. XI. XII.

a. b.

I. *V. Meyer* (B. III, 121. 1870). II. *Hlasiwetz* (B. III, 543. 1870). III. *Kachler* (A. 164, 92; 169, 185). IV. *Kekulé* (B. VI, 931. 1873). V. *Ballo* (A. 197, 338; B. XII, 1597. 1879; — zuerst [1870] von *V. Meyer* aufgestellt, aber verworfen). VI. *Armstrong* (B. XI, 1698; XII, 1756). VIa. *Armstrong* (B. XVI, 2260). VII. *Kanonnikow*[1]) (J. r. G. XV, 469. Sept. 1883). VIIa. *Bredt* (A. 226, 261. Sept. 1884), — cf. *Wallach* (A. 230, 269), *Beckmann* (A. 250, 372 — Stereochemisches), *Bamberger* (B. XXIII, 219), dagegen *Marsh* (Soc. 57, 832). VIII. *Collie* (B. XXV, 1114). IX. *Marsh* (Proc. Royal Soc. 47, 6). X. *Oddo* (Stereochemie der Camphergruppe, G. XXI [2], 505, 560). XI. *Errera* (Lezioni s. Polarimetria, p. 131). XII. *Leuckart* (B. XX, 112; bei der Einwirkung elektronegativer Elemente geht die Form a in die Pseudoform b über); cf. dazu *Goldschmidt* (B. XX, 483). —

Naturprodukt. Von *Berthelot* (A. ch. [4] 19, 427) und *Riban* (A. ch. [5] 6, 386) zuerst aus Terpentinöl (Pinen) durch Vermittelung von Camphen aufgebaut.

Fp. 178,6° (*Haller*, C. r. 105, 229), Sdp. 204°. Verbrennungswärme: cf. *Stohmann; Berthelot* (C. r. 115, 762). Lichtbrechungsver-

[1]) *Kanonnikow* benutzt zu seinen Ausführungen eine irrtümlich verschobene *Kekulé'sche* Campherformel, infolge dessen erscheinen die Formeln VII und VIIa verschieden.

24*

mögen: *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 466); *Gladstone* (Soc. 23, 101; 59, 590); *Nernst* (A. 250, 373).

Der Campher war eine derjenigen Substanzen, an deren Lösung zuerst die Zirkularpolarisation von *Biot* beobachtet wurde. In fester Form giebt nur der geschmolzene, nicht der krystallinische Campher eine Ablenkung des polarisierten Lichtes (*Descloizeaux*, A. ch. [3] 56, 220). Dass der Campher auch in dampfförmigem Zustand optisch aktiv und zwar ebenso stark wie im geschmolzenen Zustand ist, zeigte 1864 *Gernez* (s. o. p. 142).

In Lösungen ist der Campher rechtsdrehend ($+37,4^0$) und zwar nimmt die Rechtsdrehung ab mit zunehmender Verdünnung und ist ferner abhängig vom Lösungsmittel (*Biot*, A. ch. [3] 36, 257, 301; C. r. 35. 233; J. 1852, 163):

Lösungen in Essigsäure gaben $(\alpha)_r = 42,54 - 0,14236\,q$

„ „ Alkohol „ $(\alpha)_r = 45,25 - 0,13688\,q$

Untersuchungen von *Hesse* (A. 176, 119), *Tuchschmidt* (J. pr. [2] 2, 235) und *Flückiger* (Pharm. Journ. Trans. [3] 4, 829) haben diese Einflüsse bestätigt. *Tuchschmidt* (l. c. p. 252) bestimmte ferner die Rolle der Temperatur; alkoholische Lösungen zeigten bei 10^0 und 40^0 nahezu dieselbe Drehung, welche demnach als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden kann.

Sehr eingehend hat *Landolt* (A. 189, 333) die Rolle der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels untersucht; es ergab sich, dass bei $t = 20^0$ und für Lösungen in: $(\alpha)_D$ für:

		q = 0	q = 100
Essigsäure	$(\alpha)_D = 55,49 - 0,1372\,q$	55,5	$41,8^0$
Essigäther	$(\alpha)_D = 55,15 - 0,04383\,q$	55,2	$50,8^0$
Monochloressigester .	$(\alpha)_D = 55,70 - 0,06685\,q$	55,7	$49,0^0$
Benzol	$(\alpha)_D = 55,21 - 0,1630\,q$	55,2	$38,9^0$
Dimethylanilin	$(\alpha)_D = 55,78 - 0,1491\,q$	55,8	$40,9^0$
Holzgeist	$(\alpha)_D = 56,15 - 0,1749\,q + 0,0006617\,q^2$	56,2	$45,3^0$
Alkohol	$(\alpha)_D = 54,38 - 0,1614\,q + 0,000369\,q^2$	54,4	$41,9^0$

Bei sämtlichen Lösungen nimmt somit die spezifische Drehung mit steigendem Gehalt q an inaktivem Lösungsmittel ab, je nach dessen Natur aber in verschiedenem Grade, und ist bei unendlicher Verdünnung ($q = 100$) sehr verschieden; bei $q = 0$ ergiebt sich für die reine Substanz im Mittel bei 20^0

$$(\alpha)_D = 55,4^0.$$

Ueber die Abhängigkeit der spezifischen Drehung der Campherlösungen von der Wellenlänge des Lichtstrahls hat *Arndtsen* (A. ch.

[3] 54, 418) folgende Resultate erbracht, wenn $t = 22,9^0$ und $q = 50-95$ Gewichtsprozente Alkohol bedeuten:

$$(\alpha)_C = 38,549 - 0,0852\,q$$
$$(\alpha)_D = 51,945 - 0,0964\,q$$
$$(\alpha)_E = 74,331 - 0,1343\,q$$
$$(\alpha)_b = 79,348 - 0,1451\,q$$
$$(\alpha)_F = 99,601 - 0,1912\,q$$
$$(\alpha)_e = 149,696 - 0,2346\,q$$

Die Rotationskraft vergrössert sich mit der Brechbarkeit der Lichtstrahlen, jedoch mehr, als bei den meisten andern Körpern.

E. Beckmann (A. 250, 352) fand für alkoholische Lösungen und

$$p = 20: \quad (\alpha)_D = +44,22^0.$$

Chabot (C. r. 111, 231) ermittelte die spezifische Drehung des Camphers in verschiedenen Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Huile de graines).

Das Drehungsvermögen des Camphers bleibt unverändert, wenn man den Campher wiederholt destilliert, mit Wasser im Einschmelzrohr auf 230—250° erhitzt, mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade kocht, mit Eisessig auf 230—250° erhitzt oder in konzentrierter Schwefelsäure löst (*Beckmann*, A. 250, 353). —

Beim Einleiten von Luft in Natriumcampher entsteht neben Camphersäure (s. d.)

Camphinsäure, $C_9H_{15}COOH$:

Zähe Masse. $(\alpha)_D = +15,75^0$ (*Montgolfier*, A. ch. [5] 14, 70).

Beim Erhitzen von Natriumcampher auf hohe Temperaturen entsteht (*Kachler*, A. 162, 259; *Montgolfier*, A. ch. [5] 14, 99; *Errera*, G. XXII [1] 208):

Campholsäure, $C_9H_{17}\cdot COOH$ (Konstit. cf. *Errera*, G. XXII [2] 117):

Fp. 95° *(Kachler)*, 105—106° *(Montgolfier)*; $K = 0,00044$ (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 405).

Rechtsdrehend. $(\alpha)_j = +49^0\ 8'$ *(Montgolfier)*.

Ueber weitere von der Campholsäure sich ableitende Derivate, als z. B. Campholsäureamid, Campholsäurenitril, daraus Campholamin $C_{10}H_{19}NH_2$, Campholen $C_{10}H_{18}$, Campholalkohol $C_{10}H_{19}OH$ — cf. *Errera* (G. XXII [1] 210 f., XXII [2] 109).

Rechtscampheroxim, $C_{10}H_{16}NOH$.

Entsteht aus Campher und Hydroxylamin (*Nägeli*, B. XVI, 497).

Fp. 115°. Krystallform: *Muthmann* (Zeitschr. f. Kryst. 15, 387).

Ist linksdrehend: Alkohol. $p = 8,33$ bis 20. $(\alpha)_D = -41,38^0$ bis $-42,40^0$. (*Beckmann*, A. 250, 354). Molekulargewicht: *Beckmann*, Ph. Ch. II, 718 ff.

Beim Einleiten von Salzsäure in eine ätherische Lösung von Campheroxim resultiert d-Campheroximchlorhydrat:
$C_{10}H_{16}NOH \cdot HCl$ (*Nägeli,* B. XVI, 2981; *Beckmann,* A. 250, 354).

Fp. 162°. Linksdrehend: Alkohol. p = 8,33. (α)D = — 43,98° (*Beckmann*).

Campheroxim verwandelt sich beim Erhitzen mit Acetylchlorid (*Nägeli,* B. XVI, 2981) oder mit Säuren (*Leuckart,* B. XX, 110; *Goldschmidt,* B. XX, 484; *Wallach,* 259, 329) unter Wasserverlust um in das

Anhydrid des Campheroxims, Campheronitril, $C_{10}H_{15}N$:

Sdp. 226—227° (A. 269, 330); $d_{20} = 0,910$ (*Wallach*).

Dasselbe besitzt eine Aethylenbindung (*Wallach,* A. 269, 331) und liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali das

Isocampheroxim, Campholensäureamid, $C_9H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$

Fp. 125° (*Nägeli,* B. XVII, 806), 127—128° (*Errera,* G. XXII, 2, 121); (α)D = — 3,87° (*Errera*).

Durch Wasserentziehung bildet sich das Anhydrid zurück (*Goldschmidt* und *Zürrer,* B. XVII, 2072). Beim andauernden Kochen des Anhydrids mit alkoholischem Kali geht die Hydratisierung über das Isocampheroxim hinaus, indem sich Campholensäure bildet (*Goldschmidt* und *Zürrer,* B. XVII, 2070; *Wallach,* A. 269, 337):

Campholensäure, $C_9H_{15}COOH$:

Sdp. 258—261°; $d_{19} = 0,9920$; $n_D = 1,47125$ (*Wallach,* A. 269, 338).

K = 0,0017 (*Binz,* A. 269, 338).

Die Campholensäure ist eine ungesättigte Verbindung und zeigt ein überaus ähnliches Verhalten wie die Fencholensäure (s. d.)

Bei der Reduktion des Campheronitrils entsteht

Camphylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$:

(*Goldschmidt* und *Koreff,* B. XVIII, 1634; *Goldschmidt,* B. XVIII, 3297; *Goldschmidt* und *Schulhof,* B. XIX, 708).

Sdp. 194—195° (B. XVIII, 3297). Starke Base; Verbindungen: cf. B. XIX, 709. Isomer mit dem Bornylamin (Fp. 160°), dessen sämtliche Derivate aber höhere Schmelzpunkte besitzen, als die entsprechenden des Camphylamins; beide Basen können auch aus Campheroxim entstehen, und zwar bildet sich bei der Reduktion in saurer Lösung Camphylamin, in alkalischer Lösung dagegen Bornylamin (*Leuckart,* B. XX, 110, 111); — ist ferner isomer mit Fenchylamin (s. d.).

Rechtscampherdioxime, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C=NOH \\ | \\ C=NOH. \end{matrix}$

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrosocampher entstehen drei Dioxime (*Manasse*, B. XXVI, 243):

α-Dioxim, Fp. 181—182°;
β-Dioxim, Fp. 220—221°;
γ-Dioxim, Fp. 131—132°, —

letzteres wandelt sich leicht in das α-Dioxim um.

Iso-Nitrosocampher, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} C=NOH. \\ | \\ CO \end{matrix}$

Entsteht aus Campher, Amylnitrit und Natriumäthylat (*Claisen* und *Manasse*, B. XXII, 530; A. 274, 71).

Fp. 153—154° (*Claisen* und *Manasse*).

Wandelt sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Camphersäureimid (s. d.) um (*Angeli*, B. XXVI, 58; *Manasse*, B. XXVI, 242) und giebt mit Hydroxylamin drei Dioxime (s. o.).

α-Nitrosocampher, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH(NO) \\ | \\ CO \end{matrix}$:

Entsteht aus α-Chlornitrocampher durch Reduktion mit Zinkkupfer in alkoholischer Lösung (*Cazeneuve*, C. r. 108, 857).

Fest. Bei 180° Zersetzung. Benzol: p = 0,81. (α)D = +195°.
Wird durch Zinn und Salzsäure zu Amidocampher reduziert.

α-Nitrocampher, $C_{10}H_{15}(NO_2)O = C_8H_{14}\langle\begin{matrix} CH(NO_2) \\ | \\ CO \end{matrix}$ (*Caxeneuve*).

Entsteht durch Reduktion des α-Chlornitrocamphers (s. u.) (*Cazeneuve*, C. r. 103, 275; 104, 1522).

Fp. 100—101°. Linksdrehend.

Benzol.	p = 0,676.	(α)j = —140°	Caxeneuve.
	p = 5,206.	(α)j = —102°	
Alkohol.	p = 3.	(α)j = — 7,5°	

Giebt mit Basen gutkrystallisierende Salze (*Cazeneuve*, C. r. 104, 1524; Bl. 49, 92).

Na. $C_{10}H_{14}NO_3$: (α)D = +289°.
Zn. $(C_{10}H_{14}NO_3)_2 + H_2O$: (α) = +275°.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}(NO_2)O \cdot HCl$:

Fp. 127—128° (*Cazeneuve*, C. r. 108, 244).

β-Nitrocampher, entsteht neben dem α-Nitrocampher (s. o.):

Fp. 97—98°.	Benzol.	p = 3,33.	(α)j = —75°	Caxeneuve, C. r. 104, 1524.
	Alkohol.	p = 3,33.	(α)j = + 7,5°	

Camphonitrophenol, $C_{10}H_{15}(NO_2)O + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C(NO_2) \\ \| \\ COH \end{matrix}\right.$ *(Cazen.)*.

Entsteht aus α-Nitrocampher oder dessen Chlorhydrat beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure (*Cazeneuve*, C. r. 108, 302). Der Körper ist löslich in Wasser, schmilzt als Hydrat bei 70°, wasserfrei bei 220°.

Absol. Alkohol: $p = 1{,}80$. $(\alpha)r = +10°$.

Mit Acetylchlorid entsteht das Derivat $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C(NO_2) \\ \| \\ CO(C_2H_3O) \end{matrix}\right.$:

Fp. 115°. Absol. Alkohol: $p = 2$. $(\alpha)D = 4{,}25°$ (*Cazeneuve*, C. r. 108, 303).

Die Salze des Camphonitrophenols sind schwach rechtsdrehend (*Cazeneuve*, Bl. [3] 1, 423).

α-Chlornitrocampher, $C_{10}H_{14}Cl\cdot(NO_2)O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CCl(NO_2) \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$

Entsteht beim Erhitzen von α-Chlorcampher (s. u.) mit rauchender Salpetersäure (*Cazeneuve*, Bl. 39, 504; 47, 926; *Schiff* und *Puliti*, B. XVI, 888) neben dem β-Derivat (s. u.). Bei der Reduktion mit Kupfer, Zink-Kupfer, sowie durch Alkalien entstehen 2 isomere Nitrocampher (s. o.).

Fp. 95°. $(\alpha)j = -62°$. *(Cazeneuve)*.

β-Chlornitrocampher, neben dem α-Derivat sich bildend.

Fp. 98° *(Cazeneuve)*, 110° *(Schiff* und *Puliti)*. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend.

Bromnitrocampher, $C_{10}H_{14}Br(NO_2)O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C{-}NO_2 \\ \| \\ C{-}OBr \end{matrix}\right.$ *(Schiff)*.

Bildet sich beim Erwärmen von Bromcampher mit Salpetersäure (*Schiff*, B. XIII, 1402; *Cazeneuve*, Bl. 42, 69).

Fp. 104—105° *(Schiff)*. $(\alpha)j = -27°$ *(Cazeneuve)*.

Chlorcampher, $C_{10}H_{15}ClO$.

Entsteht aus Campher durch unterchlorige Säure.

Fp. 124—125°. Sdp. 220°. $(\alpha)D = +40°$. (*Cazeneuve*, C. r. 109, 229).

α-Chlorcampher:

Entsteht beim Chlorieren von Campher in alkoholischer Lösung neben β-Chlorcampher (*Cazeneuve*, Bl. 38, 9; 39, 501, C. r. 95, 1358), sowie beim Schmelzen von Chlorcamphocarbonsäure (*Schiff* und *Puliti*, B. XVI, 888).

Fp. 92—92,5° (*Balbiano,* G. XVII, 96), 93—94° (*Schiff* und *Puliti*). Sdp. 240—247°. (*Cazeneuve*).

Alkohol. (α)j = +90° (*Cazeneuve*).

β-Chlorcampher, entsteht neben α-Chlorcampher beim Einleiten von Chlor in eine alkohol. Campherlösung (*Cazeneuve,* Bl. 39, 116).
Fp. 100°. Sdp. 230—237°. (α)D = +90°.

α- und β-Chlorcampher geben mit $ClSO_3H$ Chlorcamphersulfosäuren (*Marsh* und *Cousins,* Soc. 59, 977).

α-Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}Cl_2O$:

Bei weitergehender Chlorierung des Camphers in alkoholischer Lösung neben β-Dichlorcampher entstehend (*Cazeneuve,* Bl. 37, 454).
Fp. 96°. Sdp. 263°. Alkohol (Chloroform): (α)j = +57,3°.

β-Dichlorcampher

findet sich in den alkohol. Mutterlaugen von der Darstellung des α-Dichlorcamphers (s. o. Bl. 38, 8).
Fp. 77°. Chloroform: (α)j = +60,6°.

Trichlorcampher, $C_{10}H_{13}Cl_3O$:

Bildet sich beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Monochlorcampher (*Cazeneuve,* J. 1884, 1063).
Fp. 54°. (α)j = +64°.

Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$.

Entsteht aus Campher und unterbromiger Säure.
Fp. 144—145° (*Cazeneuve,* C. r. 109, 440); rechtsdrehend:
Alkohol: p = 5,5. (α)D = +40° (*Cazeneuve*).

α-Bromcampher:

Bildet sich neben β-Bromcampher bei direkter Bromierung des Camphers. Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 466). *Gladstone* (Soc. 59, 590).
Fp. 76°. (α)D = +139° (*Montgolfier,* A. ch. [5] 14, 110)
(α)D = +132° (*Marsh* und *Cousins,* Soc. 59, 969).

β-Bromcampher (Isobromcampher):

Entsteht als in Alkohol leichter löslicher Anteil bei der Darstellung des α-Bromcamphers (*Marsh,* Soc. 57, 82; 59, 968).

Fp. 61°. Sdp. 130° bei 10 mm; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck (Sdp. 265°) tritt Umwandlung in den α-Bromcampher (Fp. 76°) ein.
Alkohol. c = 8,5. (α)D = +29,4° (*Marsh* und *Cousins,* Soc. 59, 969).

Stereochem. Formeln für den β- und α-Bromcampher (*Marsh*, Soc. 57, 831):

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ C\\ \diagup\;\diagdown\\ Br\quad H\end{array}\right., \qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ C\\ \diagup\;\diagdown\\ H\quad Br\end{array}\right., \quad \text{als Zwischenform beim Uebergang von II und I:} \quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C(OH)\\ \|\\ CBr\end{array}\right.$$

Fp. 76° Fp. 61°

Beim Bromieren von α-Bromcampher entstehen zwei isomere (*Swarts*, B. XV, 1621; *Kachler* und *Spitzer*, M. 4, 486) Dibromcampher, von denen das α-Derivat bei 61°, das β-Derivat bei 115° schmilzt; letzteres wandelt sich beim Erhitzen auf 120° in einer Bromwasserstoffatmosphäre in das α-Derivat um (*Swarts*, B. XV, 2135).

α-Chlorbromcampher, $C_{10}H_{14}ClBrO$:

Bildet sich bei fünfstündigem Erhitzen von (α-) Chlorcampher mit Brom (*Cazeneuve*, Bl. 44, 116).

Fp. 98°. In Chloroform ist $(\alpha)j = +78°$.

β-Chlorbromcampher:

Entsteht beim einstündigen Erhitzen von Chlorcampher mit Brom (*Cazeneuve*, Bl. 44, 118).

Fp. 51,5°. $(\alpha)j = +51°$.

Leichter löslich und weniger beständig, als das α-Derivat.

Jodcampher, $C_{10}H_{15}JO$:

Bildet sich aus Natriumcampher mit Jod oder Jodcyan (*Haller*, Dissert. Nancy, 1879).

Fp. 43—44°. $(\alpha)_D = +160,42°$.

α-Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2OH$:

Bildet sich aus α-Bromcampher und $ClSO_3H$ (*Marsh* und *Cousins*, Soc. 59, 970).

Natronsalz, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3Na$: Wasser. c = 4,305. $(\alpha)_D = +76,4°$. t = 15°.

Ammonsalz, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3NH_4$: „ c = 4,5704. $(\alpha)_D = +87°$.

Magnesiumsalz, c = 4,76. $(\alpha)_D = +27,9°$. t = 14°.

β-Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$:

Entsteht aus β-Bromcampher und $ClSO_3H$ (*Marsh* und *Cousins*, Soc. 59, 975).

Natronsalz, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3Na$: Wasser. c = 3,422. $(\alpha)_D = +12,2°$. t = 14°.

Ammonsalz, $(\alpha)_D = +82°$.

Cyancampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH(CN)\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$

Entsteht beim Einleiten von Cyan in Natriumcampher (Campher + Toluol + Natrium) (*Haller,* Dissertation, Nancy. 1879).

Fp. 127—128°. $(\alpha)_D = +44^{\circ}\ 41'$.

Mit Brom entsteht Bromcyancampher (Fp. 75°), mit Alkalien bilden sich Kalium- oder Natriumcyancampher, z. B. $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CNa(CN)\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$ (*Haller,* C. r. 102, 1477), welche mit Halogenalkylen oder Säurechloriden leicht reagieren (*Haller,* C. r. 113, 56), — es entstehen:

Cyanmethylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$:

Sdp. 170—180° bei 36 mm; Molekularrotation in Toluol = + 107,69°.

Cyanaethylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)CN\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$:

Sdp. 163—165° bei 21 mm; Molekularrotat. in Toluol = + 120,71°.

Cyanpropylcampher, $C_{10}H_{14}O\cdot(C_3H_7)CN$:

Sdp. 140—150° bei 20° mm. Fp. 46°. Molekularrotation in Toluol = + 126,16°.

Cyanbenzylcampher, $C_{10}H_{14}O\cdot(C_7H_7)CN$:

Fp. 58—59°. Molekularrotation in Toluol = + 93,62°.

Cyan-o-Nitrobenzylcampher, $C_{10}H_{10}O\cdot(C_7H_6NO_2)CN$:

Fp. 104—105°. Molekularrotation in Toluol = + 68,37°.

Cyanbenzoylcampher, $C_{10}H_{14}O\cdot(C_6H_5CO)CN$:

Fp. 105°. —

Methylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$:

Bildet sich aus Methylcamphocarbonsäureestern beim Erhitzen mit alkoholischem Kali (*Minguin,* C. r. 112, 1371).

Fp. 37—38°. Eine Molekel in 1 Lit. Alkohol: $\alpha_D = +270,65^{\circ}$.

Aethylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH(C_2H_5)\\ |\\ CO\end{matrix}\right.$.

Bildet sich aus Natriumcampher und Aethyljodid (*Baubigny,* Z. 1866, 409; 1868, 298).

Sdp. 226—229°; 131—136° bei 42 mm (*Brühl*, B. XXIV, 3382); $d_{22} = 0{,}946$. Rechtsdrehend.

Lichtbrechungsvermögen: *Kanonnikow* (J. r. G. XV, 466); *Brühl* (B. XXIV, 3707).

Benzylcampher, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}CH(C_7H_7)\\ |\\ CO\end{matrix}$:

Entsteht aus Campher und Natriumbenzylat, Natriumcampher und Benzylchlorid, sowie durch Reduktion von Benzalcampher (*Haller*, C. r. 112, 1491—1493).

Giebt ein Oxim vom Fp. 127—128° (*Haller*).

Fp. 51—52°. Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone* (Soc. 59, 590).

Benzalcampher, $C_8H_{14}\langle\begin{matrix}C = CHC_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}$:

Entsteht aus Natriumcampher und Benzaldehyd (*Haller*, C. r. 112, 1493; 113, 23).

Fp. 95—96°. Vereinigt sich nicht mit Brom (*Haller*, C. r. 113, 25) und wird durch Natriumamalgam zu Benzylcampher reduziert (s. o.).

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone* (Soc. 59, 590).

Chloralcampher, $C_{10}H_{16}O + CCl_3COH$:

$(\alpha)_D = +143°$ (*Paschkis* und *Obermayer*, Pharmac. Post, 21, 741).

Chloralhydratcampher, $C_{10}H_{16}O + CCl_3COH \cdot H_2O$:

$(\alpha)_D = +33{,}45°$ (*Zeidler*, J. 1878, 645).

Chloralalkoholatcampher, $C_{10}H_{16}O + CCl_3COH \cdot C_2H_6O$:

$(\alpha)_D = +46{,}9°$ (*Zeidler*, l. c.).

Verbindungen des d-Camphers mit Phenolen u. a.: *Léger* (C. r. 111, 109):

Monocampherphenol, $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_5OH$:

Fp. —23°. $d_0 = 1{,}0205$. $(\alpha)_D = +20°$.

Hemicampherphenol, $C_{10}H_{16}O \cdot 2C_6H_5OH$:

Flüssig. $d_0 = 1{,}04$. $(\alpha)_D = +10{,}5°$.

Monocampherresorcin, $C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_4(OH)_2$:

Fp. 29°. $(\alpha)_D = +22{,}5°$.

Dicampherresorcin, $2C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_4(OH)_2$:

Flüssig. $d_{15} = 1{,}0366$. $(\alpha)_D = +25{,}9°$.

α-Naphtolcampher, $C_{10}H_{16}O \cdot C_{10}H_7OH$:

Flüssig. $d_0 = 1{,}0327$. $(\alpha)D = +10{,}5^0$.

β-Naphtolcampher, $5C_{10}H_{16}O \cdot 3C_{10}H_7OH$:

Flüssig. $d_0 = 1{,}0396$. $(\alpha)D = +22{,}5^0$.

Salicylsäurecampher, $2C_{10}H_{16}O \cdot C_6H_4(OH)COOH$:

Fp. 60⁰. $(\alpha)D = +27{,}3^0$.

l-Campher, Linkscampher, Matricariacampher.

Kommt vor in Matricaria Parthenium, bildet sich aus dem Linksborneol (Baldriancampher) durch Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure (*Beckmann,* A. 250, 353).

Gleicht im chemischen Verhalten ganz dem Rechtscampher und giebt bei der Oxydation l-Camphersäure (s. d.).

Fp. 175⁰. 178,6⁰ (*Haller,* C. r. 105, 229).

Sdp. 204⁰. $d_{18} = 0{,}9853$ (*Chautard,* J. 1863, 555).

Alkohol: $p = 20$. $(\alpha)D = -44{,}22^0$ (*Beckmann,* A. 250, 353).

Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt keine Aenderung der spezifischen Drehung (*Beckmann).*

Unter denselben Bedingungen wie Rechtscampher, giebt auch der Linkscampher das

l-Campheroxim, $C_{10}H_{16}NOH$:

Fp. 115⁰. Rechtsdrehend.

Alkohol. $p = 20$. $(\alpha)D = +42{,}51^0$ } *Beckmann.*
$t = 8{,}32$. $(\alpha)D = +41{,}38^0$ }

Krystallform: *Muthmann* (A. 250, 356). Molekulargewicht: *Beckmann* (Ph. Ch. II, 718 ff): ist in Benzollösungen doppelt, in Eisessig normal.

Mit Salzsäure entsteht das

l-Campheroxim-Chlorhydrat, $C_{10}H_{16}NOH \cdot HCl$:

Fp. 162⁰. Alkohol. $p = 8{,}33$. $(\alpha)D = +42{,}52^0$. (*Beckmann,* A. 250, 356).

l-Benzylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CH(C_7H_7) \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$:

Entsteht aus l-Campher und Natriumbenzylat, sowie durch Reduktion des l-Benzalcamphers (*Haller,* C. r. 112, 1493).

Fp. 50—52⁰. Gleicht vollkommen dem d-Benzylcampher.

$$\text{l-Benzalcampher, } C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CHC_6H_5 \\ | \\ CO\end{array}\right. :$$

Entsteht aus Natrium-l-Campher und Benzaldehyd (*Haller,* C. r. 113, 25).

Gleicht vollkommen dem d-Isomeren (Fp. 95—96°), nur besitzt er das entgegengesetzte Drehvermögen.

Inaktiver Campher:

Entsteht

1) durch Vermischen gleicher Teile d- und l-Campher und hat Fp. 178,6° (*Haller,* C. r. 105, 68);

2) durch Oxydation des racemischen Camphols; der i-Campher hat Fp. 178,8° (*Haller,* C. r. 105, 68);

3) durch Oxydation von inaktivem Camphen (aus Terpentinöl mittelst Schwefelsäure dargestellt). Er gleicht ganz dem gewöhnlichen Campher (*Armstrong* und *Tilden,* B. XII, 1756).

Aus 1) und 2) erhält man durch Oxydation die Paracamphersäure vom Schmelzpunkt 204,8°, resp. 205,2° *(Haller),* aus 3) erhält man ebenfalls eine inaktive Camphersäure vom Fp. 202° (*Armstrong* und *Tilden).*

i-Bromcampher, $C_{10}H_{15}BrO$.

Entsteht

1) durch Vermischen der aktiven α-Antipoden (Fp. 76°),

2) aus racemischem Camphol, durch Oxydation zu racemischem Campher und dessen Bromierung (*Haller,* C. r. 105, 66).

Fp. 51,1°, während die aktiven α-Bromcampher bei 76° schmelzen.

$$\text{i-Benzalcampher, } C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = CHC_6H_5 \\ | \\ CO\end{array}\right. :$$

Entsteht durch Vermischen gleicher Teile d- und l-Benzalcampher (Fp. 95—96°). (*Haller,* C. r. 113, 25).

Fp. 78°. Die Krystalle ähneln denen der aktiven Komponenten; bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhielt *Haller* (C. r. 113, 25)

$$\text{i-Benzylcampher, } C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH(C_7H_7) \\ | \\ CO\end{array}\right. :$$

Oel. Sdp. 199° bei 27 mm, während die aktiven Komponenten bei 50—52° schmelzen.

d-Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$:

gewöhnliche oder Rechts-Camphersäure.

Konstitutionsformeln:

I.

C_3H_7
H_2C—**C**—COOH
H_2C—**C**—COOH
CH_3

II.

H_2C——CH_2
C
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
HO—O—**C**- - -**C**—O—OH
H H

III.

C_3H_7
CH
H_2C COOH
HC COOH
C
CH_3

IV.

CH_3
C—COOH
H_2C CH_2 COOH
H_2C **C** CH_3
CH_2

V.

CH_2 H
H_2C **C** CH_2—CH_2—COOH
H
H_2C **C** COOH
CH_2

VI.

CH_2 H
H_2C **C** COOH
(CH_3)H**C** **C**(CH_3)COOH
CH_2

VII.

CH_3
CH H
H_2C **C** COOH
CH_2·COOH
H_2C **C** H
CH_2

VIII.

C_3H_7
CH
H_2C CH_2
H_2C CO
COH
COOH

IX. CH_3 — CH; Ring: H_2C, C(H)(COOH), C(COOH)(CH_3), CH_2, H_2C

X. H, $CH_2 \cdot COOH$ — C; Ring: H_2C, CH_2, C(H)($CH_2 \cdot COOH$), CH_2, H_2C

I. *V. Meyer,* B. III, 121; *Ballo,* B. XII, 1597, XIV, 335; — dafür auch *Menschutkin,* B. XIV, 2631; *Bamberger,* B. XXIII, 218; *Brühl,* B. XXIV, 3403.

II. *Hlasiwetz,* B. III, 544; IV, 383.

III. *Kekulé,* B. VI, 932.

IV. *Wreden,* B. V, 1106; russ. Monographie, St. Petersb. 1873, p. 57 (betrachtet als Tetrahydroisoxyloldicarbonsäure, Homologes der Hexahydrophtalsäure *Baeyer's*); A. 169, 193.

V. *Kachler,* A. 164, 92; 169, 192.

VI. *Armstrong,* B. XVI, 2260.

VII. *Marsh,* Proceed. Royal Soc. 47, 6; daselbst stereochemische Formeln der verschiedenen Camphersäuren.

VIII. *Friedel,* C. r. 113, 826; (Stereochem. Formeln); dagegen *Brühl* und *Braunschweig,* B. XXV, 1788. *Haller,* C. r. 114, 1516.

IX. *Collie,* B. XXV, 1116; dazu *J. Walker,* B. XXVI, 461.

X. *Oddo,* G, XXI, II, 560, Zb. 1892 I, 534 (Stereochemische Formeln der verschiedenen Camphersäuren).

Stohmann und *Kleber* (J. pr. [2] 45, 499) kommen auf Grund der für Camphersäure ermittelten thermochemischen Daten zu dem Schluss, das diese Säure unzweifelhaft zu den Derivaten des Hexamethylens gehöre.

Sie entsteht bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure.

Fp. 188° (*Friedel,* C. r. 108, 984), 187° (korr.) (*Riban,* 80, 1381), 185° (*Marsh,* Chem. N. 60, 307) 180,7° (korr.) (*Kachler,* A. 197, 92); (s. a. *Fittig-Tollens,* A. 129, 372; *Hartmann,* B. XXI, 224; *Wreden; Haller,* C. r. 105, 66, — die den Fp. zu 170 bis 178° schwankend angeben).

Löslichkeit: in 100 T. Wass. bei	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
	6,07	6,96	8,05	9,64	12,40	16,40	21,94	31,30

(*Jungfleisch,* C. r. 110, 790).

K = 0,00225 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 402). Elektrolyse: *Walker* (B. XXVI, 459).

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone*, Soc. 45, 247 f; 59, 590; *Kanonnikow*, J. pr. [2] 31, 344 f.

Esterbildungsgeschwindigkeit: *Menschutkin*, B. XIV, 2631.

Beim Erhitzen mit Säuren auf 140—160° (*Wreden*, A. 163, 328) oder mit Wasser auf 180—220° (*Jungfleisch*, B. VI, 680) geht sie in Mesocamphersäure (s. u.) über; giebt zwei Reihen saurer Ester (s. u.); beim Erhitzen entsteht das (inaktive) Camphersäureanhydrid, beim Destillieren im lebhaften Kohlensäurestrom geht sie zum grössten Teil unzersetzt über (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXVI, 285); Natriumamalgam ist ohne Einfluss und Brom liefert Substitutionsprodukte, bei der Kalischmelze erhält man Isopropylbernsteinsäure, durch Salpetersäure entsteht Camphoronsäure.

Die Camphersäure ist optisch aktiv und rechtsdrehend (*Bouchardat*, C. r. 28, 319; A. 72, 169; J. pr. 47, 455 1849): $(\alpha)_D = +38{,}875^0$, Zusatz von kaustischem Natron bewirkt eine Drehungsverminderung, welche indessen durch Zusatz starker Säuren zum grössten Teil wieder beseitigt wird unter Wiederherstellung des Anfangswertes.

Landolt (Opt. Drehungsverm. p. 225) giebt für die aus Laurineencampher gewonnene Säure folgende Werte:

Wasser:	c = 0,64.	t = 20.	$(\alpha)_D = +47{,}2^0$
Alkohol von 96 Gew.-Proz.	c = 2,562.	t = 20.	$(\alpha)_D = +47{,}5^0$
	c = 19,294.	t = 20.	$(\alpha)_D = +47{,}4^0$
Essigsäure von 50 Gew.-Proz.	c = 6,052.	t = 20.	$(\alpha)_D = +46{,}2^0$
	c = 12,100.	t = 21,5.	$(\alpha)_D = +46{,}0^0$

Hartmann (B. XXI, 222) ermittelte für Lösungen in Eisessig, Aceton und Alkohol folgende Gleichungen:

Eisessig: p = 6 bis 16. $(\alpha)_D = 45{,}921 + 0{,}04904\,p$.
t = 20°.

Aceton: p = 8 bis 15,5. $(\alpha)_D = 50{,}689 + 0{,}00835\,p$.
t = 20°.

Absol. Alkohol: p = 17 bis 43. $(\alpha)_D = 47{,}178 + 0{,}01174\,p$.
t = 20°.

Die spezifische Drehung ist demnach abhängig sowohl von der Konzentration, wie von der Natur des Lösungsmittels.

Salze der Camphersäure: *Landolt* (Opt. Drehungsvermögen, 225) macht folgende Angaben: Wasser. t = 20°.

$C_8H_{14}(COOK)_2$, c = 4 bis 16. $(\alpha)_D = 14{,}39 + 0{,}06c$.
$C_8H_{14}(COONa)_2$, c = 2 bis 9. $(\alpha)_D = 16{,}62 + 0{,}06c$.
$C_8H_{14}(COONH_4)_2$, c = 4 bis 17. $(\alpha)_D = 16{,}98 + 0{,}13c$.

Thomsen (J. pr. [2] 35, 157 f.) hat den Einfluss überschüssigen Natrons untersucht (p und $(\alpha)_D$ sind auf die freien Säuren bezogen):

$t = ca.\ 20^0$. Camphersäure + 2NaOH: Camphersäure + 3NaOH:

$p = 8,96$. $(\alpha)_D = 20,83^0$. $p = 8,95$. $(\alpha)_D = 21,18^0$.
$p = 5,94$. $(\alpha)_D = 20,18^0$. $p = 6,04$. $(\alpha)_D = 20,49^0$.
$p = 4,08$. $(\alpha)_D = 19,79^0$. $p = 4,31$. $(\alpha)_D = 19,93^0$.

$t = 20^0$. Camphersäure + 4NaOH:

$p = 7,82$. $(\alpha)_D = 21,40^0$.
$p = 5,92$. $(\alpha)_D = 20,89^0$.
$p = 4,46$. $(\alpha)_D = 20,44^0$.

Am ausführlichsten hat *Hartmann* (B. XXI, 224) die camphersauren Salze untersucht.

$t = 20^0$. $C_{10}H_{14}O_4 \cdot Li_2 : (\alpha)_D = 17,750 + 0,23257\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 13 bis 25.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Mg : (\alpha)_D = 17,824 + 0,18779\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 8 bis 16.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot (NH_4)_2 : (\alpha)_D = 16,447 + 0,14242\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 11 bis 37.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ca : (\alpha)_D = 16,457 + 0,12276\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 3 bis 6.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Na_2 : (\alpha)_D = 14,778 + 0,21288\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 11 bis 37.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot K_2 : (\alpha)_D = 13,081 + 0,13994\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 19 bis 43.

$C_{10}H_{14}O_4 \cdot Ba : (\alpha)_D = 10,908 + 0,12980\ p$,
für p (auf wasserfreies Salz) = 18 bis 36.

Für maximale Verdünnung (p = 0) ergiebt sich aus diesen Formeln:

$C_{10}H_{14}O_4$	Li_2	$(NH_4)_2$	Na_2	K_2	Mg	Ca	Ba
berechn. auf das Salz	17,75	16,45	14,78	13,08	17,82	16,46	10,91
berechn. auf die Säure	18,82	19,25	18,04	18,07	19,78	19,58	18,28.

Die Gleichheit der spezifischen Drehung der Camphersäure in ihren verschiedenen Salzen zeigt sich noch deutlicher, wenn man Interpolationsformeln anwendet, welche bloss aus den Bestimmungen für die verdünntesten Lösungen berechnet worden sind. Mit Zugrundelegung solcher Formeln erhält man für p = 0:

	Li_2	Mg	$(NH_4)_2$	Ca	Na_2	K_2	Ba	
Salz (α)	18,40	17,87	16,86	16,46	16,59	14,07	11,91	im Mittel
Säure (α)	19,51	19,83	19,72	19,58	20,24	19,41	19,94	= 19,75.

Die spezifische Rotation der Camphorate ist somit 1) abhängig von der Konzentration und nimmt mit Zunahme der letzteren zu;

2) bei gleicher Konzentration ist die spezifische Rotation um so kleiner, je grösser das Molekulargewicht der eingeführten Base ist; 3) die aus den verschiedenen Camphoraten abgeleitete spezifische Rotation der Camphersäure ist nahezu gleich, jedoch sehr erheblich geringer, als die an der freien Säure beobachtete, — die Camphersäure zeigt somit das umgekehrte Verhalten, wie die Aepfelsäure, Asparaginsäure, Weinsäure, Chinasäure u. a.[1])

Camphersäureanhydrid, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$.

Entsteht durch Destillation der Camphersäure.

Fp. 216—217°; 220,3—220,8° (*Brühl*, B. XXIV, 3410). Giebt beim Kochen mit Wasser die gewöhnliche Rechts-Camphersäure.

Linksdrehend: Benzol. $(\alpha)_D = -7^0\ 7'$ (*Montgolfier*, A. ch. [5], 14, 86);
Benzol. $(\alpha)_D = -3{,}7^0$ (*Marsh*, Chem. N. 60, 307).

Inaktiv: *Hartmann* (B. XXI, 224), *Friedel* (C. r. 108, 978.)

Camphersäureimid, $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$ (*Angeli*, B. XXVI, 58; *Manasse*, B. XXVI, 242),

oder Campherylimid, $C_8H_{14}\langle{}^{C=NH}_{CO}\rangle O$ (*Winzer*, A. 257, 308).

Entsteht durch Erhitzen von camphersaurem Ammon, ferner beim Spalten des Campheryldiamids $C_8H_{14}\langle{}^{C(NH_2)_2}_{CO}\rangle O$ (Fp. 197 bis 198° korr.) mit Natronlauge, oder beim Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung des Anhydrides im zugeschmolzenen Rohr auf 160° (*Winzer*, l. c.), — sowie aus Nitrosocampher beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (*Angeli*, l. c., *Manasse*, l. c.)

Fp. 241—242° (korr. 248—249°).

Chloroform. $(\alpha)_D = -10{,}6^0$ (*Guareschi*, Zb. 1887, 1355).

Camphersäurechlorid, Camphorylchlorid. $C_{10}H_{14}O_2 \cdot Cl_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CCl_2}\rangle O$
(*Winzer*, A. 257, 300).

---

[1]) Vergl. auch: *R. Reyher*, Ueber die Bromierung des Camphersäureanhydrids u. s. w. Dissert. Leipzig, 1891, — sowie die letzten Arbeiten von *Rupe* u. *Maul* (B. XXVI, 1200), *Auwers* u. *Schnell* (B. XXVI, 1517), *Aschan* (B. XXVI, 1639, Betracht. über die Konstitution der Camphersäuren).

Entsteht aus Camphersäure oder deren Anhydrid durch Phosphorpentachlorid.

Flüssig. Sdp. 140° bei 15 mm Druck.

Giebt mit Wasser das Camphersäureanhydrid und die l-Isocamphersäure (*Marsh,* Proceed. Royal Soc. 47, 6 ff). Ist linksdrehend (*Marsh*):

unverdünnt: $(\alpha)_D = -3{,}0^0$ bis $3{,}6^0$,
in Benzollösung: $(\alpha)_D = -7{,}1^0$ bis $8{,}3^0$.

Bromcamphersäureanhydrid, $C_{10}H_{13}BrO_3$:

Fp. 215° (*Wreden,* A. 163, 330).

Ester: Die Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, je nachdem man zu ihrer Darstellung 1) von der freien Säure, resp. deren Anhydrid, oder 2) von dem neutralen Ester ausgeht (*Friedel,* C. r. 113, 829; *Walker,* Soc. 61, 1089; *Brühl* und *Braunschweig,* B. XXV, 1796; XXVI, 284); — sie unterscheiden sich voneinander u. a. durch die ungleiche Leichtigkeit, mit der sie verseift werden. *Brühl* und *Braunschweig* bezeichnen das in die Camphersäure in erster Phase eingeführte Alkyl als Orthoalkyl (nach Methode 1) durch partielle Esterifikation erhältlich); wird in diesen Ester noch ein weiteres Radikal eingeführt, so wird dies das Alloalkyl genannt, dasselbe haftet in dem Ester viel fester, als in dem isomeren Ortho-Ester.

```
                       C3H7
                        |
               H2C—C—COOCH3 (al)
Allomethylester,  |  |                 (Brühl u. Braunschweig).
               H2C—C—COOH (o.)
                        |
                       CH3
```

Entsteht beim Kochen des Dimethylesters oder des al-Methyl-o-Aethylesters mit alkoholischem Kali (*Brühl* und *Braunschweig,* B. XXV, 1806; *Haller,* C. r. 114, 1516; *Walker,* Soc. 61, 1093).

Fp. 85—86° *(Haller),* 85,5° *(Walker),* 86—87° *(Brühl* und *Braunschweig).* Sdp. 193° (bei 15 mm) (*Brühl* und *Braunschweig,* B. XXVI, 289). $(\alpha)_D = +43{,}55^0$ *(Haller).*

Krystallform: *Osann* (B. XXVI, 289); *Marshall* (Soc. 61, 1094). K = 0,00108 (*Walker,* Soc. 61, 1094).

```
                        C3H7
                         |
                H2C—C—COOH (al.)
Orthomethylester,  |  |                 (Brühl u. Braunschweig).
                H2C—C—COOCH3 (o.)
                         |
                        CH3
```

Entsteht aus Camphersäure und Alkohol durch Salzsäure (*Loir,* A. ch.

[3] 38, 485. *Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1807. *Haller*, C. r. 114, 1516), oder aus Camphersäureanhydrid und Na-methylat oder Methylalkohol (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXVI, 286; *Cazeneuve*, C. r. 116, 148; *Walker*, Soc. 1892, 1088).

Fp. 75—76° (*Haller*), 76° (*Walker*), 77—78° (*Brühl* und *Braunschweig*). Krystallform: *Osann* (B. XXV, 1808; XXVI, 287), trimorph; *Marshall* (Soc. 61, 1090).

Sdp. 199° bei 15 mm (B. XXVI, 289).

$(\alpha)_D = + 51{,}52°$ (*Haller*)
$(\alpha)_j = + 51{,}4°$ (*Loir*).

$K = 0{,}000795$ (*Walker*, Soc. 61, 1091. 1892).

Dimethylester, $C_8H_{14}(COOCH_3)_2$.

Entsteht aus der Säure mittels Methylalkohol und Salzsäure (*Brühl* und *Braunschweig*; *Haller*).

Sdp. 264° bei 738 mm, 149,5° bei 11 mm. (*Brühl* und *Braunschweig*), 260—265° (*Walker*, Soc. 61, 1092).

Brechungsvermögen (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1809).

$d^{20}/_4 = 1{,}0747$ (*Brühl* und *Braunschweig*).
$d^{17,5}/_4 = 1{,}075$ (*Walker*).
$(\alpha)_D^{22} = + 48{,}16°$ (*Brühl* und *Braunschweig*).
$(\alpha)_D = + 44{,}40°$ (*Haller*).
$(\alpha)_D^{17} = + 48{,}32°$ (*Walker*).

Alloäthylester, $C_8H_{14}\langle{COOH \atop COOC_2H_5}$.

Entsteht beim partiellen Verseifen des Diäthylesters oder o-Methyl-al-Aethylesters (*Friedel*, C. r. 113, 829; *Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1802).

Fp. 57°. Krystallform: *Osann* (B. XXV, 1802).

Sdp. 207—208° (bei 21 mm). $d_0 = 1{,}1004$. $(\alpha)_D = + 23°54'$ (*Friedel*).

Sdp. 197° (bei 13 mm) (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXVI, 289).

Orthoäthylester, $C_8H_{14}\langle{COOC_2H_5 \atop COOH}$.

Entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (*Friedel*, C. r. 113,830 *Brühl*, B. XXIV, 3409, 3730), oder aus dem Camphersäureanhydrid und Methylalkohol oder Na-methylat (B. XXVI, 286, C. r. 116, 148).

Sdp. 216—219° (bei 30 mm). Brechungsindices (*Brühl*, B. XXIV, 3730);
200—210° (bei 22 mm), wobei Zerfall in das Anhydrid eintritt (*Cazeneuve*, C. r. 116, 148).

$d_0 = 1,1133$. $(\alpha)_D = +39°11'$ *(Friedel)*.

al-Methyl-o-Aethylester, $C_8H_{14}\langle {COOCH_3 \atop COOC_2H_5}$.

Entsteht aus dem o-Monoäthylester mit Na-methylat und Jodmethyl (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1798).

Sdp. 277° bei 746 mm, 169,5° bei 33 mm. Brechungsindices: B. XXV. 1798.

$d^{22}/_4 = 1,0448$. $(\alpha)_D = +45,49°$.

o-Methyl-al-Aethylester, $C_8H_{14}\langle {COOC_2H_5 \atop COOCH_3}$.

Entsteht aus dem o-Monomethylester mit Natriumäthylat und Bromäthyl (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1799).

Sdp. 278° bei 747 mm, 175° bei 38 mm. Brechungsindices: B. XXV, 1800.

$d^{22}/_4 = 1,0448$. $(\alpha)_D = +45,49°$.

Diäthylester, $C_8H_{14}\langle {COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$.

Entsteht bei der trocknen Destillation des Monoäthylesters (*Malagutti*, A. ch. [2] 64, 152) oder bei der Veresterung der Säure neben dem sauren Ester; vollständig gelingt die Umwandlung des rohen Estergemisches durch Erhitzen mit Natrium-Alkoholat und Bromäthyl (*Brühl*, B. XXIV, 3408); entsteht glatt aus dem Silbercamphorat und Jodäthyl bei Gegenwart von Alkohol (*Friedel*, C. r. 103, 829).

Sdp. 285—286° bei 750 mm *(Malagutti, Brühl)*, 155° bei 12—14 mm (*Friedel*, C. r. 113, 829).

$d_0 = 1,0495$. $(\alpha)_D = +37°42'$ *(Friedel)*.

$d^{20}/_4 = 1,0301$. $(\alpha)_D = +36,30°$ (*Brühl* und *Braunschweig*, B. XXV, 1804). Brechungsindices: *Brühl*, B. XXIV, 3728. —

Ueber Verbindungen der Camphersäure mit aromatischen Basen: *Haller*, C. r. 116, 121.

Aus dem o-Methylester (Fp. 75,75°, s. o.) und Phenylhydrazin erhielt *Haller* (C. r. 114, 1516) bei 150—160° einen Körper $C_8H_{14}(CO)_2 = N—NHC_6H_5$, vom Schmelzp. 119° und $(\alpha)_D = +16°41'$; aus dem o-Methylester mit Phenylcyanat (*Haller*, C. r. 115, 19) den

Körper $C_{22}H_{34}O_7$, Fp. 78—79° und $(\alpha)_D = +49°20'$; aus dem al-Methylester denselben Körper $C_{22}H_{34}O_7$, jedoch vom Fp. 62° und $(\alpha)_D = +81°27'$.

l-Camphersäure, Linkscamphersäure.

Entsteht durch Oxydation des linksdrehenden Matricariacamphers (*Chautard,* J. 1863, 556).

Gleicht ganz der gewöhnlichen d-Camphersäure, nur dreht sie gleich stark nach links; giebt beim Erhitzen mit Wasser eine inaktive Camphersäure (s. u.), auch hat sie nahezu dieselbe Verbrennungswärme wie die d-Camphersäure, sowie dieselbe Löslichkeit: in 100 T. Wasser

bei 20°—6,95 T. Säure
„ 30°..7,98 „ — (*Jungfleisch,* C. r. 110, 791).

Das Anhydrid zeigt dieselbe Krystallform, wie das der d- und Paracamphersäure (*Chautard,* A. 127, 124).

d-Isocamphersäure.

Man erhält sie durch fraktionierte Krystallisation aus der inaktiven (durch Erhitzen der l-Camphersäure entstandenen) Camphersäure (*Jungfleisch,* C. r. 110, 792). Gleicht der l-Isocamphersäure und dreht gleich stark nach rechts.

l-Isocamphersäure.

Entsteht beim Erhitzen der d-Camphersäure mit Wasser (*Jungfleisch,* Bl. XIX, 530, XLI, 222); man erhält sie durch fraktionierte Krystallisation aus Wreden's inaktiver Camphersäure (*Friedel,* C. r. 108, 979), sowie durch Zersetzen des d-Camphersäurechlorids mit Wasser (*Marsh,* Chem. News, 60, 307). Beim Erhitzen mit $1/_{10}$ Wasser auf 180—190° giebt sie wieder Wreden's Säure (s. u.).

Fp. 170° (*Marsch*), 172,5° (*Friedel*). Sdp. 294°, wobei sie in das Anhydrid der d-Camphersäure übergeht (*Marsh*); Sdp. gegen 305°, unter Bildung eines **Anhydrids** vom Fp. 221°, das inaktiv ist, in seinen Eigenschaften und der Krytallform ganz dem Anhydrid der d-Camphersäure gleicht und beim Kochen mit Pottasche eine rechtsdrehende Camphersäure (Fp. 181°) liefert, deren Drehung jedoch hinter der für gewöhnliche d-Camphersäure ermittelten zurückbleibt (*Friedel,* C. r. 108, 983). Krystallisiert dimorph (*Friedel,* C. r. 108, 980).

Löslichkeit:

100 Teile Wasser von 15,5° lösen 0,38 gr (*Friedel,* C. r. 108, 981).

in 100 Teilen Lösung bei:	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
sind enthalten an Säure:	2,30	2,65	3,20	4,23	6,35	9,25	13,22	18,96

Ist linksdrehend: $(\alpha)_D = -48,09°$ (*Marsh*).
Alkohol $(\alpha)_D = -46°$ (*Friedel*).

l-Isocamphersäurediäthylester:

Entsteht aus dem Silbersalz durch Jodäthyl (*Friedel*, C. r. 113, 831). Sdp. 165° bei 25—28 mm.

$d = 1{,}0473$. $(\alpha)_D = -48^\circ 32'$.

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht aus ihm der Allomonoäthylester als Syrup (*Friedel*, C. r. 113, 831.)

l-Isocamphersäuremonoäthylester, Orthoäthylester:

Sdp. 195—197° bei 18—20 mm.

$d = 1{,}1156$. $(\alpha)_D = -49^\circ 31'$ (*Friedel*, C. r. 113, 831).

Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure; wird allmälig fest und schmilzt bei 75° (C. r. 113, 831).

Inaktive Camphersäuren.

1. Aus gleichen Teilen d- und l-Camphersäure oder durch Oxydation des Paracamphers entsteht die Paracamphersäure (*Chautard*, A. 127, 121; *Haller*, C. r. 102, 68; 105, 68); beim Vermischen gleicher Mengen der beiden aktiven Säuren in konzentrierten alkoholischen Lösungen tritt eine sehr erhebliche Temperatursteigerung auf (zuweilen um 30°) und es entsteht sofort eine Fällung der Paracamphersäure (*Chautard*). Fp. 204,8—205,2° (*Haller*); krystallisiert schwieriger, als die aktiven Komponenten und ist schwerer löslich als diese: 100 Teile Wasser lösen nur 1 Teil der Säure. Das Anhydrid der Paracamphersäure gleicht in der Krystallform ganz dem der d- und l-Camphersäure; der Paracamphersäurediäthylester siedet zwischen 270—275°, $d_{15} = 1{,}03$, und wird durch siedende konzentrierte Kalilauge verseift zu

2. einer neuen inaktiven Camphersäure, die pulverförmig, unkrystallisierbar und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist sowie unkrystallisierbare Alkalisalze giebt (*Chautard*).

3. Durch Vereinigung gleicher Mengen d- und l-Isocamphersäure entsteht die Paraisocamphersäure (*Jungfleisch*, C. r. 110, 792).

4. Mesocamphersäure *Wreden*'s entsteht durch Erhitzen der d-Camphersäure mit Jod- oder Chlorwasserstoff auf 140—160° (*Wreden*, A. 163, 328) oder mit wenig Wasser auf 180—220° (*Jungfleisch*, Bl. 19, 290, 433, 530; 41, 222), — oder auch der l-Isocamphersäure mit $^1/_{10}$ ihres Gewichts Wasser während 48 h auf 180—190° (*Friedel*, C. r. 108, 982). Auch entsteht sie durch Vermischen gleicher Teile d-Camphersäure und l-Isocamphersäure (*Friedel*, C. r. 108, 982; *Jungfleisch*, C. r. 110, 792) und kann durch Krystallisation rückwärts in diese Komponenten

zerlegt werden. Sie schmilzt bei 113° (*Wreden, Friedel*) oder zwischen 135—140° (*Friedel*) und ist in Wasser leichter löslich, als die d-Camphersäure. Beim Schmelzen der Mesocamphersäure sublimiert das Anhydrid, welches in Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit übereinstimmt mit dem Anhydrid der d-Camphersäure (*Wreden,* A. 163, 329).

5. Beim häufigen Umkrystallisieren aus Wasser oder schwachem Weingeist, vollständiger durch anhaltendes Kochen mit ganz schwacher Salzsäure erhält man aus der Mesocamphersäure eine neue inaktive Säure vom Fp. 160°, die in den übrigen Eigenschaften mit der d-Camphersäure übereinstimmt (*Wreden,* A. 163, 330).

6. Eine von den vorigen verschiedene Camphersäure soll entstehen beim anhaltenden Erhitzen der d-Camphersäure bis 280° (*Jungfleisch,* l. c. sowie B. VI, 268, 680).

7. Durch Erhitzen der l-Camphersäure mit wenig Wasser entsteht eine der Mesocamphersäure gleichende inaktive Camphersäure, die durch fraktionierte Krystallisation sich zerlegen lässt in l-Camphersäure und d-Isocamphersäure (*Jungfleisch,* C. r. 110, 792).

8. Durch Oxydation des (aus inaktivem Camphen gewonnenen) inaktiven Camphers erhielten *Armstrong* und *Tilden* (B. XII, 1756) eine inaktive Camphersäure vom Schmelzpunkt 202°, deren Anhydrid bei 223° schmolz und wiederum eine oberhalb 200° schmelzende Säure regenerierte. (? identisch mit der Paracamphersäure.)

9. Bei der Oxydation von aktivem Pinen entsteht eine inaktive Camphersäure (*Marsh* und *Stockdale,* Soc. 57, 965). —

Camphocarbonsäure, $C_{11}H_{16}O_3=C_3H_7\cdot C\begin{cases} CH_2-CH_2 \\ CH-CO \end{cases} C\cdot CH_3$, mit COOH am CH

Entsteht aus Natrium-Campher und Kohlensäure, — aus Dibromcampher, Natrium und Kohlensäure.

d-Camphocarbonsäure aus Rechts-Campher (vergl. z. B. *Brühl,* B. XXIV, 3390): Fp. 128,7° (*Haller,* C. r. 105, 229); $(\alpha)_D = +66,75°$ (*Haller,* l. c.).

Methylester, $C_8H_{14}\begin{cases} CH\cdot COOCH_3 \\ CO \end{cases}$:

Sdp. 155—160° bei 15 mm Druck; $(\alpha)_D = +61,9°$ (*Minguin,* C. r. 112, 1369).

Aethylester, $C_8H_{14}\begin{cases} CH-COOC_2H_5 \\ CO \end{cases}$

Sdp. 166,8—167,8° bei 21 mm (*Brühl,* B. XXIV, 3391). Dichte, Molekularrefraktion (*Brühl,* B. XXIV, 3708).

Camphocarbonsäurekohlensäureester: *Brühl,* B. XXIV, 3391, 3709.

Camphocarbonsäurephenylhydrazid: *Brühl,* B. XXIV, 3395, XXVI, 290; existiert in zwei isomeren Modifikationen.

Methylcamphocarbonsäuremethylester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3)\cdot COOCH_3\\ | \\ CO\end{array}\right.$

Fp. 85°. $(\alpha)_D = +17{,}25°$ (*Minguin,* C. r. 112, 1369).

Aethylester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C(CH_3)\cdot COOC_2H_5\\ | \\ CO\end{array}\right.$:

Fp. 60—61°. $(\alpha)_D = +13{,}8°$ (*Minguin,* l. c.).

l-Camphocarbonsäure aus Links-Campher:

Fp. 128,7°; $(\alpha)_D = -66{,}86°$ (*Haller,* C. r. 105, 229).

Oxycamphocarbonsäure,
Hydroxycamphocarbonsäure. $C_{11}H_{18}O_4 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot COOH\\ COOH\end{array}\right.$:

Entsteht durch Verseifen des Cyancamphers (*Haller,* Dissertat. 1879, p. 29).

Fp. 234°; $(\alpha)_D = +59°\ 18'$ (*Haller,* C. r. 109, 112).

Saurer Aethylester: $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot COOH\\ COOC_2H_5\end{array}\right.$:

Fp. 77—78°. $(\alpha)_D = +51{,}1°$ (*Haller* und *Minguin,* C. r. 110, 411).

Saurer Aethylester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot COOC_2H_5\\ COOH\end{array}\right.$:

Fp. 44—45° (*Haller,* C. r. 109, 113).

Diäthylester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{array}\right.$:

Sdp. 205—210° $(\alpha)_D = +49{,}6$ bis 50,6° (*Haller,* C. r. 109, 112; 110, 410).

Mononitril-Ester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\cdot CN\\ COOC_2H_5\end{array}\right.$:

Fp. 57—58° $(\alpha)_D = +57{,}7°$ (*Haller,* C. r. 109, 68).

Saurer Benzylester, $C_8H_{14}\langle{CH_2\cdot COOC_7H_7 \atop COOH}$:

Sdp. 250—275° bei 10 mm. $(\alpha)_D = +52,62°$ (*Minguin,* C. r. 112, 1455).

Neutraler Benzylester, $C_8H_{14}\langle{CH_2\cdot COOC_7H_7 \atop COOC_7H_7}$:

Sdp. 260—269° bei 10 mm. $(\alpha)_D = +35,5°$ (*Minguin,* C. r. 112, 1455).

Mononitril-Ester:

$C_8H_{14}\langle{CH_2CN \atop COOC_7H_7}$: Fp. 70—71° (*Minguin,* C. r. 112, 51); $(\alpha)_D = +42,8°$ (*Minguin*).

$C_8H_{14}\langle{CH_2\cdot CN \atop COOC_6H_5}$: Sdp. 265—270° bei 40 mm; $(\alpha)_D = +26,66°$ (*Minguin,* C. r. 112, 101).

$C_8H_{14}\langle{CH_2\cdot CN \atop COOC_{10}H_7(\beta\text{-})}$: Fp. 117°; $(\alpha)_D = +17,1°$ (C. r. 112, 102).

Säure $C_8H_{14}\langle{CH_2\cdot CN \atop COOH}$: Fp. 164°; $(\alpha)_D = +64,61°$ (*Minguin,* C. r. 112, 51).

Oxycamphersäuren, $C_{10}H_{16}O_5$.

α-Säure: Entsteht beim Schmelzen von Campher mit Kali (A. 145, 212). Zähflüssig.

β-Säure, — ihr Anhydrid ist die Camphansäure,

$$HOOC\cdot C_8H_{13}\langle{CO \atop O}\rangle :$$

dieselbe entsteht aus Bromcamphersäureanhydrid beim Kochen mit Wasser (*Wreden,* A. 163, 133), aus Campholsäure (*Kachler,* A. 162, 264) oder Camphersäure (*Woringer,* A. 227, 3) mit Brom, oder durch Oxydation von Campher mit Salpetersäure (*Roser,* B. XVIII, 3112) Fp. 201°.

Bei der Destillation entsteht (*Woringer,* A. 227, 7 ff):

Lauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$, flüssig, — und

Campholaktonsäureanhydrid, $C_8H_{14}\langle{CO \atop O}\rangle$, Fp. 50°;

letzteres wandelt sich beim Kochen mit säurehaltigem Wasser teilweise

in ersteres um, während wiederum Lauronolsäure beim Stehen oder Kochen in das Campholaktonsäureanhydrid übergeht.

Bei der Oxydation des Camphers oder der Campholsäure entsteht (*Kachler* und *Spitzer*, M. VI, 175; *Bredt*, 226, 251):

Camphoronsäure, $C_9H_{14}O_6 = C_7H_{12}O_2(COOH)_2$:

Fp. 136—137° (*Bredt*), K=0,0175 (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 403). Linksdrehend.

Beim Erhitzen der Camphoronsäure mit Brom entstehen (*Kachler* und *Spitzer*, M. IX, 709) zwei isomere **Oxycamphoronsäuren**, $C_9H_{14}O_7$:

α-Säure, Fp. 216,5° (*Kachler* und *Spitzer*). K = 0,320 (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 403).

β-Säure, Fp. 183—186° (aus H_2O krystallisiert: Fp. 251°). K = 0,65 (*Ostwald*).

T. Rechts-Fenchon (Fenchol), $C_{10}H_{16}O$.

Betrachtungen über die Konstitution: *Wallach* (A. 263, 153). Ist ein Isomeres des Camphers, dem es auch in seinem Verhalten sehr nahe steht.

Aus dem Fenchelöl gewinnbar. (*Wallach*, A. 259, 324; 263, 129).

Sdp. 192—193°; $d_{19} = 0{,}9465$, $d_{23} = 0{,}943$ (*Wallach*, A. 263, 131). Fp. 5—6°.

Brechungsexponenten (*Wallach*, A. 263, 132) ergeben, dass keine Aethylenbindung vorhanden ist. Brom und Chlorwasserstoff geben ein loses Additionsprodukt; konzentrierte Salpetersäure greift erst bei langem Kochen an, Kaliumpermanganat giebt als Oxydationsprodukte Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Reduktion entsteht Fenchylalkohol (s. u.).

Rechtsdrehend. Alkohol: p = 8,33. (α)D = +71,97°.
t = 18°.
p = 12,93. (α)D = +71,70°.
t = 19°.

d-Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$:

Aus Fenchon und Hydroxylamin (*Wallach*, A. 259, 326; 263 136; 272, 104).

Fp. 164—165° (A. 263, 136). Krystallform (A. 259, 327).

Rechtsdrehend. Alkohol. p = 1,14. $(\alpha)_D = +65,94^0$ (A. 263, 136).

Mit Salzsäure entsteht ein Fenchonoximchlorhydrat $C_{10}H_{16}NOH \cdot HCl$, Fp. 118—119°, das leicht Salzsäure wieder abgiebt (*Wallach,* A. 259, 328).

Anhydrid des Fenchonoxims, Fenchonitril $C_{10}H_{15}N$:

Entsteht beim Erwärmen des Oxims mit verdünnter Schwefelsäure (*Wallach,* A. 263, 137).

Sdp. 217—218°; $d_{20} = 9,898$; Brechungsexponent: *Wallach* (l. c.).

Rechtsdrehend. Alkohol: p = 6,81. $(\alpha)_D = +43,31^0$.

Vereinigt sich mit Halogenwasserstoffsäuren (*Wallach,* A. 259, 326; 263, 137; 269, 330).

Bei der Reduktion des Nitrils $C_{10}H_{15}N$ entsteht eine neue Base.

Fencholenamin, $C_9H_{15}CH_2NH_2$ (*Wallach,* A. 263, 138; 269, 369).

Beim Kochen des Fenchonitrils mit alkoholischem Kali entsteht (*Wallach,* A. 259, 330; 269, 334).

Fencholensäure, $C_{10}H_{15}COOH$:

Sdp. 260—261°; $d_{16} = 1,0045$; $n_D = 1,4768$ (*Wallach,* A. 269, 335).

K = 0,0010 (*Binz,* A. 269, 338). Die Fencholensäure verhält sich überaus ähnlich der isomeren Campholensäure (s. d.) (A. 269, 334—347).

Beim Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali entsteht neben Fencholensäure

α-Isofenchonoxim, $C_{10}H_{17}NO$:

Fp. 113—114° (*Wallach,* A. 259, 330).

Kocht man die α-Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so wandelt sie sich um in das β-Isofenchonoxim, Fp. 137°; dasselbe ist in Wasser leichter löslich als die α-Verbindung und besitzt einen basischen Charakter (*Wallach,* A. 269, 332).

Die Isofenchonoxime sind schwächer rechtsdrehend als das d-Fenchonoxim, jedoch scheinen das α- und β-Isoxim bezüglich der Intensität der Drehung sich nicht merklich zu unterscheiden (*Wallach,* A. 272, 105).

Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$:

Aus Fenchon und Ammoniumformiat bei 220—250° (*Wallach,* A. 263, 140).

Sdp. 195°; $d_{22} = 0,9095$.

Linksdrehend. Alkohol: $p = 14,93$. $(\alpha)_D = -24,63^\circ$.
$t = 18^\circ$.

Die Base zieht begierig Kohlensäure an, giebt gut krystallisierende Salze und ist sehr reaktionsfähig (Derivate cf. *Wallach*, A. 263, 140; 269, 358).

Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N{=}CHC_6H_5$:

Aus Fenchylamin und Benzaldehyd (*Wallach*, A. 269, 363).
Fp. 42°.

l-Fenchylalkokol, Fenchol, $C_{10}H_{17}OH$.

Isomer mit Borneol. Entsteht aus dem Rechts-Fenchon durch Reduktion (*Wallach*, A. 263, 143); geht durch Oxydationsmittel leicht in Fenchon über. Giebt keine Additionsprodukte mit Brom- und Halogenwasserstoffsäure (A. 263, 145): Unterschied von Borneol.

Fp. 40—41°. Sdp. 201°. $d_{50} = 0,933$.

Linksdrehend. Alkohol: $p = 12,91$. $(\alpha)_D = -10,35^\circ$.
$t = 19^\circ$.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Fenchylalkohol entsteht ein flüssiges Fenchylchlorid, das durch Salzsäureentziehung übergeht in das Fenchen, $C_{10}H_{16}$ (s. d.).

Links-Fenchon, $C_{10}H_{16}O$:

Aus dem Thujaöl gewinnbar neben **Thujon**, $C_{10}H_{18}O$ (*Wallach*, A. 272, 102).

Sdp. 192—194°; Fp. 5°; $d_{20} = 0,948$.
Refraktionswerth: $n_D = 1,46355$.

Linksdrehend. Alkohol: $p = 14,36$. $(\alpha)_D = -6694^\circ$.
$t = 23^\circ$.

Gleicht im chemischen Verhalten ganz dem Rechts-Fenchon (s. o.); giebt ebenfalls:

l-Fenchonoxim, $C_{10}H_{16}NOH$:

Fp. 161° (auch das Rechtsfenchonoxim schmolz bei derselben Temperatur).

Bei gleicher Konzentration lenkten d- und l-Fenchonoxim gleich stark, nur entgegengesetzt, ab, und zwar $(\alpha)_D = \pm 48^\circ$.

Aus l-Fenchonoxim wurde durch Wasserabspaltung mit Hilfe von verdünnter Schwefelsäure das Nitril $C_9H_{15}CN$, aus diesem durch Behandeln mit alkoholischem Kali das l-α-Isoxim $C_9H_{15}CONH_2$ vom Fp. 114—115° gewonnen; letzteres wandelt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in das β-Oxim (Fp. 136—137°) um. Sowohl α- wie β-Isoxim lenken das Licht in derselben Richtung ab, wie das Fenchonoxim, aus dem sie dargestellt wurden, nur schwächer und zwar α- und β-Isoxim nahezu gleich stark.

Fenchylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$:

Kann aus Fenchon und Ammoniumformiat, oder durch Reduktion des Fenchonoxims gewonnen werden (*Wallach,* A. 272, 105). Rechtsdrehend.

Beim Erhitzen mit Benzaldehyd liefert Fenchylamin das

Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N{=}CHC_6H_5$:

Fp. 42°. Methylalkohol: p = 2,63. (α)D = — 62,1° (A. 272, 106).
t = 19°.

d-Fenchylakohol, $C_{10}H_{17}OH$:

Entsteht durch Reduktion des Links-Fenchons (*Wallach,* A. 272, 104). Fp. 40—41°. Sdp. 200°. Rechtsdrehend.

Alkohol: p = 9,902. (α)D = + 10,36°.
t = 21°.

Für sehr nahestehend dem Fenchylalkohol halten *Bouchardat* und *Lafont* (C. r. 113, 553) einen **Isocamphenol** genannten Körper $C_{10}H_{18}O$, welcher beim Erhitzen des franz. Terpentins mit Benzoësäure auf 150° entsteht.

Fp. 47°; Sdp. 198—199°. Rechtsdrehend. (α)D = + 10,4°. Die Drehung ändert sich nicht bei längerer Behandlung des Isocamphenols mit Säuren oder beim Erhitzen desselben. Phosphorpentachlorid liefert ein flüssiges, nahezu inaktives und bei 100—105° (40 mm Druck) siedendes Chlorid; Salpetersäuren oxydiert das Isocamphenol zu einem Isocampher vom Sdp. 191°, welcher stark linksdrehend ist und sich mit Hydroxylamin zu einem krystallinischen Körper umsetzt.

Inaktive Fenchonderivate.

Dieselben entstehen beim Vermischen gleicher Teile der entsprechenden Derivate des Rechts- und Links-Fenchons (*Wallach,* A. 272, 107), sind optisch inaktiv und unterscheiden sich durch Krystallform und Schmelzpunkt von den aktiven Isomeren.

Racemischer **Fenchylalkohol**, Fp. 33—35°,
Fenchonoxim, Fp. 158—160°,
α-Isoxim, Fp. 98—99°,
β-Isoxim, Fp. 160—161°.
Benzylidenfenchylamin, flüssig.

U. Pulegon, Puleon, $C_{10}H_{16}O$.

```
      C3H7            C3H7            C3H7
       |               |               |
       CH              C               C
     /    \          //   \          //   \
  H2C      CH     H2C      CH     HC       CH2
   |       ||      |       |       |        |
  OC       CH     OC       CH2    OC       CH2
     \    /          \    /          \    /
       CH              CH              CH
       |               |               |
      CH3             CH3             CH3
       I.              II.             III.

                              CH3  CH3
                                 \/
          C3H7                   C
           |                     ||
           CH                    C
         /    \                /   \
      H2C      CH           H2C     CO
       |   /   |             |      |
      HC       CO           H2C     CH2
         \    /                \   /
           CH                   CH
           |                    |
          CH3                  CH3
          IV.                  V.
```

I.—III. *Beckmann* und *Pleissner* (A. 262, 37); IV. *Barbier* (C. r. 114, 128); V. *Semmler* (B. XXV, 3519).

Isomeres des Camphers. Wird gewonnen aus Poleiöl (Mentha pulegium). Durch Reduktion ist es in Linksmenthol (s. d.) überführbar (A. 262, 32); durch Oxydation mit Chromsäure entsteht **Propylbernsteinsäure** (Fp. 89—91°) (*Barbier*, C. r. 114, 127) (Vielleicht aktiv?)

durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet sich aktive β-Methyladipinsäure[1]) (*Semmler*, B. XXV, 3516).

Das Pulegon addiert Bromwasserstoff und zeigt auch optisch die Anwesenheit einer Aethylenbindung (*Beckmann* und *Pleissner*), nach *Barbier* enthält es jedoch keine solche Bindung.

Sdp. 130—131° bei 60 mm (*Beckmann* und *Pleissner*), 222—223° (*Barbier*), 101—103° bei 12 mm (*Semmler*). $d_{20} = 0{,}9323$ (*Beckmann* und *Pleissner*), $d_0 = 0{,}9482$, $d_{23} = 0{,}9293$ (*Barbier*).

Refraktionswerte: *Beckmann* und *Pleissner* (A. 262, 20), *Barbier* (C. r. 114, 126).

Molekulargewicht in Benzol und Eisessig einfach (*Beckmann* und *Pleissner*, A. 262, 19).

Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +22{,}89°$ (*Beckmann* und *Pleissner*).
$(\alpha)_D = +25{,}15°$ (*Barbier*).

Behandelt man das Pulegon mit konzentr. Schwefelsäure, oder destilliert es im Wasserdampfstrom, so tritt eine Abnahme der Drehung ein (*Beckmann* und *Pleissner*, A. 262, 20).

Bromwasserstoffpulegon, $C_{10}H_{17}OBr$:

Entsteht aus Pulegon und Bromwasserstoff (*Beckmann* u. *Pleissner*, A. 262, 21).

Fp. 40,5°. Alkohol. p = 20. $(\alpha)_D = -33{,}88°$ (*Beckmann* und *Pleissner*).

---

[1]) d-β-Methyladipinsäure, $C_7H_{12}O_4$, hat den Schmelzpunkt 84,5°; sie ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend (*Semmler*, B. XXV, 3516) und giebt rechtsdrehende Derivate: β-Methyladipinsäurediäthylester, -Dichlorid, -Diamid; β-Methylketopentamethylen, daraus zwei isomere β-Methylketoximpentamethylene, aus diesen das β-Methylpentamethylenol, aus dem letzteren entsteht durch Wasserabspaltung das rechtsdrehende α-Methylpentamethylen,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH—CH \\ \quad| \qquad\qquad \rangle CH \\ \quad CH_2—CH_2 \end{array}$$

welches durch Oxydation mit Permanganatlösung übergeht in

d-α-Methylglutarsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH—COOH \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2—CH_2—COOH \end{array}:$$

Fp. 77,5°; rechtsdrehend (*Semmler*, B. XXVI, 776).

i-α-Methylglutarsäure: Fp. 77—78°.

(Vergl. z. B. *Kiliani*, A. 218, 369; *Bischoff*, B. XXIII, 3400).

26

Hält das Brom sehr fest; mit Hydroxylamin tritt es in Reaktion unter Bildung eines bromhaltigen Oxims $C_{10}H_{17}BrNOH$ (Fp. 38°), welches mit Wasser in das normale Oxim Fp. 157° (s. u.) übergeht (A. 262, 23).

Wird das Bromwasserstoffpulegon mit Zinkstaub reduziert, so entsteht ein Oel, das im Geruch, Geschmack, spez. Gewicht, Sdp. (206—212°), Drehungsrichtung $[(\alpha)_D = -22{,}32°]$, Invertierbarkeit — fast genau mit dem Linksmenthon (s. d.) übereinstimmt (*Pleissner*, A. 262, 25 f.); mit Hydroxylamin entsteht aus diesem Oel ein Oxim $C_{10}H_{19}NO$: $(\alpha)_D = -35{,}15°$ (Alkohol, p = 20), dessen Schmelzpunkt jedoch bei 84—85° lag.

Pulegonoxim, $C_{10}H_{16}{\cdot}NOH$:

Aus Pulegon und Hydroxylamin (*Barbier*). Oel, Sdp. 170° bei 48 mm.

Pulegonoxim, $C_{10}H_{19}NO_2$:

Aus Pulegon und Hydroxylamin (*Beckmann* und *Pleissner*, A. 262, 6). Fp. 157°. Alkohol. p = 10. $(\alpha)_D = -83{,}44°$.

Mit trockenem Salzsäuregas entsteht (*Beckmann* und *Pleissner*, A. 262, 9) $C_{10}H_{19}NO_2{\cdot}HCl$, Fp. 117—118°. Alkohol, p = 10. $(\alpha)_D = -32{,}43°$. Krystallform: *Fock* (A. 262, 10).

Mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid giebt das Pulegonoxim Ester: $C_{10}H_{18}ONOOCC_6H_5$, Fp. 137—138°, und $C_{10}H_{18}ONOOCCH_3$, Fp. 149°.

Weitere Derivate (Pulegonamin, Methyl- und Benzoylpulegonamin, Pulegonaminthioharnstoff) s. A. 262, 22 ff.

Durch Reduktion des flüssigen und festen Pulegonoxims erhält man zwei verschiedene Basen, welche wiederum verschieden sind von den zwei aus dem Poleiöl durch Ammoniumformiat erhaltenen (*Wallach*, A. 272, 122 ff.).

V. Carvol, $C_{10}H_{14}O$:

```
      C3H7              C3H7                   C3H7
       |                 |                      |
       C                 C                      C
    //   \            //   \                 /    \\
 HC         CH2    HC        CH \          HC        CH
  |          |      |         |   O        ||         |
 HC         CO     HC        CH /          HC        CO
    \\   /            \\   /                 \    /
       C                 C                     CH
       |                 |                      |
      CH3               CH3                    CH3
       I.                Ia.                    II.
```

```
              CH
(CH3)HC /  |  \ CH — CH2
       |   |   |     |
     OC|   |   |CH — CH·CH3
        \  |  /
           CH
          III.
```

Cavacrol:

```
        C3H7              C3H7
         |                 |
         C                 C
       /   \             /   \
   HC        CH      HC        CH
   |         ||      ||        |
   HC        COH     HC        COH
       \   /             \   //
         C                 C
         |                 |
        CH3               CH3
        IV.               V.
```

I. und Ia. *Kekulé* (B. VI, 933. 1873).
II. *Goldschmidt* (B. XX, 491. 1887); *Brühl* (B. XXI, 473); *Beckmann* (A. 250, 366).
III. *Collie* (B. XXV, 1114).
IV. *Kekulé* (B. VI, 933).
V. *Goldschmidt* (B. XX, 491): «Das Carvol ist die secundäre Form des Carvacrols.»

Lichtbrechungsvermögen: *Gladstone,* Soc. 49, 609.
Brühl, B. XXI, 473.

d-Carvol, Rechtscarvol, $C_{10}H_{14}O$:

Aus Kümmel- oder Dillöl gewonnen.

Sdp. 224°; $d_{20} = 0{,}9598$. $(\alpha)_D = +62{,}07°$ bis 62,32° (*Beyer,* B. XVI, R. 1387).

Mit Schwefelwasserstoff entsteht aus Carvol

Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot H_2S$:

Fp. 187°. Chloroform: $p = 10$. $(\alpha)_D = +5{,}53°$ bis $+5{,}44°$ (*Beyer,* l. c.).

Bei der Reduktion mit alkoholischem Natrium entsteht aus Carvol das Carveol, $C_{10}H_{15}OH$ (*Leuckart,* B. XX, 114).

l-Carvol, Linkscarvol:

Wird aus Krausemünzöl gewonnen.
Sdp. 224°, $d_{20} = 0,9593$. $(\alpha)_D = -62,46°$ (*Beyer*, B. XVI, 1387).

Schwefelwasserstoffcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot H_2S$:

Fp. 187°. Chloroform: p = 10. $(\alpha)_D = -5,55°$ (*Beyer*, l. c).
Krystallformen: *Beyer*, l. c.

Beide Carvole wandeln sich beim Erhitzen mit Phosphorsäure um in dasselbe **inaktive,** isomere **Carvacol** vom Sdp. 236,5—237°, $d_{15} = 0,9856$.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehen Carvoxime (s. d. beim Limonen).

XII. Santoningruppe.

Das **Santonin** wird gewonnen aus dem Wurmsamen (Semen Cinae) und ist das Ausgangsmaterial einer grossen Zahl von Körpern, die meist optisch aktiv sind, in mehreren isomeren Modifikationen auftreten und besondere Beachtung noch deswegen verdienen, weil unter ihnen sich Individuen von so grossem Rotationsvermögen befinden, wie es bisher bei keinem andern optisch aktiven Körper hat beobachtet werden können. Trotz intensiven Studiums der Santoningruppe ist es bisher noch nicht gelungen, die Frage nach der Konstitution dieser interessanten Körperklasse einwurfsfrei zu lösen, oder die das Drehungsvermögen bedingenden asymmetrischen Kohlenstoffatome sicher zu erkennen. Gemäss dem eingangs dargelegten Prinzip muss daher von einer ausführlichen Besprechung der verschiedenen Santoninderivate Abstand genommen werden; es sollen nachstehend, ausser allgemeinen Litteraturhinweisen, nur das Santonid und Parasantonid zur Illustration des abnormen optischen Verhaltens angeführt werden.

Als wahrscheinlichste Formel des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$ betrachtet *Cannizzaro* (B. XXVI, 787) die folgende:

```
           CH3
            |
            C     CH2
          / | \ C /   \
      H2C   |   ||     CH2
       |    |   ||      |          CH3
      OC    |   ||      CH—CH <
          \ | / C \   /          CO
            C      CH  —O
            |
           CH3
```

wonach der Körper als Abkömmling eines Isopropylhexahydronaphtalins zu betrachten wäre; vergl. übrigens: die ältere Formel von *Cannizzaro* (B. XVIII, 2747), sowie die Ansichten von *Klein* (B. XXVI, 411,

982, 1069; Archiv der Pharmacie, 230, 499 ff.; 675 ff.); *Grassi-Cristaldi* (G. XXII [2] 123; XXIII [1], 306; Zb. 1892 II, 530, 871); *Cannizzaro* und *P. Gucci* (R. Ac. dei Linc. R. vol. I, ser. 5, 149; Zb. 1892 II 869; G. XXIII [1] 286); *Bertoni* (Arch. de sc. phys. et nat., Génève, XXII, 364. Zb. 1890 I, 39); *Pawlewski* (B. XVIII, 2902).

Wird Santonin, das in Chloroform linksdrehend ist: $(\alpha)_D = -(202,7-0,30869)$ (*Nasini,* R. Ac. dei Linc. [3] XIII, 1882) mit Barytwasser gekocht, so entsteht (*Canizzaro* und *Sestini,* B. VI, 1201; cf. auch VI, 1471) Santonsäure [$(\alpha)_D = -74^0$; *Nasini,* G. XIII, 164]; wird die letztere mit Eisessig gekocht und nachher auf 180° erhitzt, so entsteht Santonid, während beim Erhitzen auf 260° Parasantonid sich bildet (*Canizzaro* und *Valente,* J. 1878, 826).

	Santonid, $C_{15}H_{18}O_3$: Fp. 127°. (α) in Chloroform, t = 20°; c = 3,1—30,5, bestimmt für die Fraunhof. Linien	**Parasantonid**, $C_{15}H_{18}O_3$: Fp. 110°. (α) in Chloroform, t = 20° c = 2,6—50,3
B	+ 484° konstant	+ 580,5° konstant
C	549 „	655,6 „
D	754 „	891,7 „
E	1088 „	1264 „
b_1	1148 „	1334 „
F	1444 „	1666 „
e	2201 „	2510 „
g	2610 „	2963 „

(*R. Nasini,* R. Ac. dei Lincei [3] vol. XIII. 1892).

Das spez. Drehungsvermögen (α) des Parasantonids in Chloroform ändert sich auch nicht merklich bei Temperaturschwankungen von 0° bis 40°, sowie bei Zusatz von Borsäure; dagegen ist es abhängig von der Natur des Lösungsmittels. Das Parasantonid besitzt die grösste, bisher an einem in Lösung befindlichen optisch aktiven Körper ermittelte spezifische Rotation und büsst dieselbe nicht ein selbst beim Erhitzen bis auf 260—300°.

Weitere Angaben über die optische Aktivität der verschiedenen Santoninderivate finden sich, ausser bei den schon zitierten Autoren, noch an folgenden Stellen:

Hesse, A. 176, 125; *Carnelutti* und *Nasini,* G. XII, 398; B. XIII, 2210; G. XIII. 161, 378; *Villavecchia,* B. XVIII, 2861; *Canizzaro* und *Fabris,* B. XIX, 2260; *Gucci* und *Grassi-Cristaldi,* G. XIX, 367, 382; XXII (1), p. 1; R. Ac. dei Lincei 7, 35; Zb. 1891, II, 546; *Francesconi,* G. XXII (1), 181.

XIII. Ammoniak- und Ammoniumderivate.

Die Frage nach den räumlichen Verhältnissen des **asymmetrischen, dreiwertigen Stickstoffs**, der formell möglichen Analogie mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom und der daraus sich ergebenden immerhin nicht unwahrscheinlichen Existenz von Spiegelbildisomeren bei den Ammoniakderivaten ist von *Hantzsch* und *Werner, Kraft, Behrend* experimentell geprüft worden. *Kraft* (B. XXIII, 2780) bemerkt folgendes: «Nach der Hypothese von *Hantzsch* und *Werner* erschien es als möglich, obgleich nicht als notwendig, dass auch in gewissen Derivaten der Form $N \begin{smallmatrix} / x \\ - y \\ \backslash z \end{smallmatrix}$ die drei an Stickstoff gebundenen Radikale mit dem Stickstoffatome selbst nicht in einer Ebene liegen und dass daher solche Körper in zwei geometrisch isomeren, vielleicht nur durch entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen unterschiedenen Formen existieren könnten.» Es wurden zu diesem Behuf Spaltungsversuche angestellt 1) mit dem neutralen Tartrat des Aethylbenzylamins, 2) den sauren Tartraten des p-Tolylhydrazins, sowie 3) den Tartraten von Hydroxylaminderivaten: alle Versuche lieferten negative Resultate, es liess sich keine Spaltung in optische Isomere konstatieren, so dass es wahrscheinlich erscheint, dass derartige Derivate des dreiwertigen Stickstoffs inbezug auf das Stickstoffatom plan konfiguriert sind, oder mit andern Worten, dass — entgegengesetzt dem vierwertigen Kohlenstoff — die drei Stickstoffvalenzen mit dem Stickstoffatom selbst in einer Ebene liegen (cf. auch *Hantzsch,* Stereochemie, p. 56, 1893). *Behrend* und *König* (A. 263, 184) untersuchten eingehend das β-Benzylhydroxylamin, dessen Spaltung angestrebt wurde durch fraktionierte Krystallisation des neutralen Tartrats, sowie durch Kombination mit aktiver Mandelsäure, — in allen Fällen konnte nur die inaktive Base regeneriert werden, so dass eine Annahme ähnlicher Verhältnisse,

wie sie z. B. zwischen der Traubensäure und ihren aktiven Komponenten besteht, für den vorliegenden Fall keine experimentelle Bestätigung erfährt. Es soll indessen erwähnt werden, dass es *Kraft* (B. XXIII, 2783) ebenfalls nicht gelang, das α-Phenyläthylamin

$$\left(\mathbf{C} \begin{matrix} H \\ NH_2 \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \right)$$

durch gebrochene Krystallisation des Tartrats in optisch aktive Basen zu spalten.

Auch *Ladenburg* (B. XXVI, 864) hat derartige Spaltungsversuche mit Derivaten des dreiwertigen Stickstoffs angestellt und zwar mit Methylanilin, Tetrahydrochinolin und Tetrahydropyridin, die in Form der Bitartrate einer fraktionierten Krystallisation unterworfen wurden; jedoch gelang auch hier nicht die Zerlegung der Stickstoffverbindungen in aktive Komponenten.

Die Auffindung des d-Isoconiins giebt jedoch demselben Forscher die Veranlassung, zwei Hypothesen aufzustellen, die beide die Isomerieverhältnisse zwischen Coniin und Isoconiin genügend berücksichtigen. *Ladenburg* (B. XXVI, 862) sagt: «Es soll nämlich angenommen werden, dass in dem Piperidin und ähnlichen ringförmigen Gebilden die Valenzen des Stickstoffs nicht in einer Ebene liegen, so dass schon bei den Monosubstitutionsprodukten des Piperidins durch die Lage der dritten, nicht dem Ring angehörenden Valenz des Stickstoffs, die ich der Kürze wegen die räumliche Valenz desselben nennen will, Asymmetrie und optische Aktivität hervorgerufen bezw. verändert werden kann. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse, wenn man annimmt, dass die den Ring bildenden Atome und die dazu nötigen Valenzen in einer Ebene liegen, welche man die Ebene des Ringes nennen kann. Es werden dann die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppen auf zwei verschiedene Seiten der Ringebene zu liegen kommen, welche eben dadurch verschieden sind, dass eines der 2 α-Kohlenstoffatome ein Alkyl enthält. Es wird nun die räumliche Valenz des Stickstoffs entweder auf derselben Seite mit dem Alkyl oder auf der entgegengesetzten Seite zu liegen kommen, d. h. man wird auch hier, wenn man sich der von *Baeyer* eingeführten Nomenklatur bedient, von Cis- und von Trans-Verbindungen sprechen können.»

Diese Beziehungen lassen sich durch folgende schematische Zeichnungen veranschaulichen, wobei der Ring an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers projiziert gedacht ist:

$$\begin{matrix} H\;H\;H\;H\;H\;C_3H_7 \\ \leftarrow C\cdot C\cdot C\cdot C\cdot \mathbf{N}\cdot \mathbf{C} \rightarrow \\ H\;H\;H\;H\quad\;\; H \\ \text{I} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H\;H\;H\;H\quad\;\; H \\ \leftarrow C\cdot C\cdot C\cdot C\cdot \mathbf{N}\cdot \mathbf{C} \rightarrow \\ H\;H\;H\;H\;H\;C_3H_7 \\ \text{II} \end{matrix}$$

Es werde ferner angenommen, dass die schon länger bekannten Rechts- und Links-Coniine der Cisreihe angehören; dann stellt I das Rechts-Coniin, II das Links-Coniin dar. Die optische Aktivität der beiden Verbindungen werde durch die Summe der Wirkungen erklärt, welche der asymmetrische Kohlenstoff und der asymmetrische Stickstoff hervorrufen. Die neuentdeckten Iso-Verbindungen können nun etwa dadurch entstehen, dass die Cis-Stellung in eine Trans-Stellung übergeht:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} & H\ H\ H\ H & & C_3H_7 & \\ \leftarrow & C\cdot C\cdot C\cdot C\cdot & \mathbf{N}\cdot & \mathbf{C} & \rightarrow \\ & H\ H\ H\ H & H & H & \end{array} \\ \text{III} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} & H\ H\ H\ H & H & H & \\ \leftarrow & C\cdot C\cdot C\cdot C\cdot & \mathbf{N}\cdot & \mathbf{C} & \rightarrow \\ & H\ H\ H\ H & & C_3H_7 & \end{array} \\ \text{IV} \end{array}$$

Dann würde III das Rechts-Isoconiin und IV das Links-Isoconiin darstellen. Das geringere Drehungsvermögen dieser Verbindungen erklärt sich dadurch, dass jetzt die Wirkungen der asymmetrischen Atome entgegengesetzt sind.

Die zweite Hypothese *Ladenburgs* (B. XXVI, 864) ist die folgende: «Selbst wenn die drei Valenzen des Stickstoffs mit dem Atom in einer Ebene liegen, der Ringebene, so bleiben für die dritte, nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs zwei Lagen übrig. Bei der einen steht sie ausserhalb des Ringes, bei der andern innerhalb, so dass dem Coniin und dem Isoconiin die beiden folgenden Formeln

```
         CH2                              CH2
       /     \                          /     \
  H2C          CH2                 H2C          CH2
   |            |    H              |            |    H
   |            |  /                |            |  /
  H2C           C                  H2C     H     C
       \     /     \                   \   |   /    \
          N          C3H7                  N          C3H7
          |
          H
```

entsprechen würden. Das verschiedene Drehungsvermögen der beiden Verbindungen findet auch hier eine Erklärung, da der optische Schwerpunkt der beiden Molekeln offenbar nicht die gleiche Lage hat.» Die Entscheidung zwischen beiden Hypothesen kann erst durch weiteres Thatsachenmaterial erbracht werden.

Ueber die räumliche Anordnung der Derivate des **fünfwertigen Stickstoffs** von der allgemeinen Form NRR'_3Cl kann man sich die Vorstellung machen, dass die fünf am Stickstoff haftenden Radikale

auf einer Kugel verteilt sind; alsdann kann ihre gegenseitige Lage eine veränderliche sein und es werden keine Isomeren existieren, — oder aber die Orte der fünf Radikale sind fixiert und es wird die Verbindung NRR'_3Cl mindestens in zwei Formen auftreten. Es resultiert nun thatsächlich, dass für die einfachen Derivate des Chlorammoniums, welche noch Wasserstoff oder Methyl enthalten, die erstere Annahme sich als richtig erweist. Anders ist es, wenn man den Wasserstoff durch kompliziertere Radikale ersetzt: wegen ihrer Grösse und Schwere könnten diese ihre gegenseitige Lage nicht so leicht ändern wie Wasserstoff oder Methyl.

Le Bel (C. r. 110, 145) hat nun thatsächlich bei seinem Studium der Chloro-Platinate dieser Basen Isomere der erwähnten Art entdecken können; er fand eine ganze Serie von kubisch krystallisierenden Chloroplatinaten der Chloride NRR'_3Cl und suchte die Grenze zu ermitteln, bei welcher diese Salze die kubische Form verlieren: die Chloroplatinate des Trimethylpropylammoniums und des Tripropylmethylammoniums reihen sich noch der kubisch krystallisierenden Gruppe an, — beim Trimethylisobutylammonium ist die Grenze schon überschritten. Für das Chloroplatinat des Trimethylisobutylammoniums wurden zwei Formen aufgefunden: dasselbe krystallisiert sofort in langen stark doppeltbrechenden Nadeln, die jedoch — als man sie in messbarer Grösse gewinnen wollte — sich umwandelten in Oktaëder, welche den regulären sehr ähnlich waren und schwache Doppelbrechung besassen, — das Salz ist also dimorph. Wird das Salz von der oktaëdrischen Form mit H_2S vom Platin befreit, so liefert das in Lösung verbliebene Chlorid mit Platinchlorid ein Gemenge von Nadeln und Oktaëdern; wurde das Salz durch Silberoxyd von Chlor und Platin befreit, wobei schnell und im Vakuum gearbeitet wurde, so erhielt man nur das oktaëdrische Platinsalz. Es existieren also nicht allein zwei Chloroplatinate, sondern auch zwei Chloride und zwar entspricht das beständige Chlorid dem unbeständigen Platinsalz. Die beständige oktaëdrische Modifikation des Platinats wird durch Krystallisation in der Wärme aus Alkohol oder Salzsäure nicht verändert; sie wandelt sich aber in das nadelförmige Salz über beim Stehenlassen in saurer, mit überschüssigem unbeständigen Chlorid versetzter Lösung.[1])

Mit einem ähnlichen Problem wie *Le Bel* beschäftigten sich *Schryver* und *Collie* (Chem. N. 63, 174. Zb. 1891, I, 820). Sie fanden, dass die Platinchloride, die aus den verschieden gemischten Methyl- u. Aethylammoniumbasen: $(CH_3)_3C_2H_5NOH$, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NOH$, $CH_3(C_2H_5)_3NOH$ darstellbar sind, keine krystallographischen Unter-

[1]) Ueber Dimorphie des Dimethylaminchloroplatinats: *Le Bel*, C. r. 116, 513.

schiede zwischen den auf verschiedenem Wege dargestellten Verbindungen aufweisen. Anders gestalteten sich die Verhältnisse bei quaternären Ammoniumverbindungen mit drei verschiedenen Radikalen, indem

1) Methyljodid zu Diäthylisoamylamin,
2) Isoamyljodid zu Diäthylmethylamin und
3) Aethyljodid zu Aethylmethylisoamylamin zugefügt wurde.

Die Platinchloride der auf diesen drei Wegen gewonnenen Base $N(C_2H_5)_2(CH_3)(C_5H_{11})$ — erwiesen sich als identische nadelförmige rhombische Krystalle, falls bei ihrer Darstellung Wärme angewandt worden war. Wurden aber zur Darstellung der Chloroplatinate die nach 1) und 2) entstehenden Lösungen im Vakuum eingedampft, so schieden sich nadelförmige monokline Krystalle aus, während nach 3) unter den gleichen Bedingungen wiederum die rhombischen Krystalle erhalten wurden. Die Umwandlung der monoklinen in die rhombischen Krystalle vollzieht sich beim Lösen der ersteren und Eindampfen der Lösung in der Wärme oder beim Einengen bei gewöhnlicher Temperatur, wenn freie Salzsäure hinzugefügt wurde.

Die gewonnenen Resultate führen *Schryver* zu dem Schluss, «dass die Verschiedenheit in der Krystallform hervorgerufen sei durch verschiedene Lagerungen der Radikale Aethyl, Methyl, Isoamyl und Chlor rund um das Stickstoffatom und dass daher die Existenz von Stereoisomeren in dem Fall der quaternären Ammoniumverbindungen möglich ist.»

In weiterer Ausführung seiner oben zitierten Studien über die Asymmetrie des fünfwertigen Stickstoffs hat *Le Bel* (C. r. 112, 724) neue Thatsachen erbracht zur Prüfung seiner Erklärung über das Nichtvorhandensein der geometrisch notwendigen Isomerien. Für den Fall, dass drei Alkoholradikale eingeführt worden sind, kann man sich nämlich vorstellen, dass «entweder nur eines der geometrisch möglichen Isomeren stabil ist und eine unveränderliche Form besitzt, oder dass zwischen den mit dem Stickstoff verbundenen Radikalen eine Permutation möglich ist; als eine Folge dieser reziproken Permutationen würde dann das Verschwinden jeglicher experimentell realisierbaren Isomerie sein». Derselbe Forscher liess zur Prüfung dieser Hypothesen auf das Chlorhydrat des Methyläthylpropylamins Pilzvegetationen wirken; war die Stellung der Radikale ein für allemal fixiert, dann musste dieser Körper in zwei optisch entgegengesetzte Isomere sich spalten lassen.

Die Resultate der Pilzkulturen waren negativ, es liess sich keine optische Aktivität nachweisen, woraus gefolgert werden kann, dass in dem vorliegenden Fall gewisse Radikale sich unter einander vertauschen.

Dass es trotzdem möglich ist, der Molekel des fünfwertigen Stickstoffs durch Einführung grösserer Alkoholradikale eine grössere

Stabilität zu verleihen, infolgedessen die «Repulsivzonen» zur gegenseitigen Berührung gebracht und die vorerwähnten Permutationen zwischen den Radikalen immer schwerer oder unmöglich werden, wodurch die geometrische Form Beständigkeit erreicht, — hat ebenfalls *Le Bel,* wie schon dargelegt wurde (vergl. auch oben p. 126 f.), an dem Beispiel des Trimethylisobutylammoniumchlorids nachgewiesen, welches thatsächlich in zwei verschiedenen, ineinander überführbaren krystallographischen Modifikationen auftritt. Die Abwesenheit der Permutationen bei den grosse Alkoholradikale enthaltenden Derivaten des fünfwertigen, asymmetrischen Stickstoffs wurde von *Le Bel* (C. r. 112, 725) noch besonders dadurch nachgewiesen, dass es ihm gelang, das Chlorid des

Isobutylpropyläthylmethylammoniums

durch Pilzkulturen zu aktivieren; er erhielt Lösungen, die eine Ablenkung $\alpha = -7^0$ bis -8^0 aufwiesen. Die grössere Beständigkeit dieser Verbindung gegenüber dem weniger komplexe Reste enthaltenden Trimethylisobutylammoniumchlorid ist noch aus folgendem Verhalten ersichtlich: das aktive Salz verträgt das Trocknen und eine gewisse Temperatur, es lässt sich überführen in ein aktives Acetat, Chloromercurat, Chloroplatinat, — es wird inaktiviert bei der Ueberführung in das Sulfat, sowie bei der Behandlung des Mercurats und Platinats mit Schwefelwasserstoff; die Aktivität wird sehr gering beim Chloraurat; sie wird sehr stark verändert durch freie Salzsäure, wobei selbst Rechtsdrehung auftreten kann, — *Le Bel* erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass im letzten Fall vielleicht ein zweites aktives Isomeres auftritt, indem je entsprechend den Formeln für Chlorammonium eine grössere Zahl von Isomeren vorausgesehen wird: für $NH(H_3Cl)$ und $NH_2(H_2Cl)$ lassen sich bei voller Asymmetrie für die eine räumliche Formel vier, für die andere sechs aktive Isomere erwarten.

Werden zwei Radikale gleich, so lassen sich nach der geometrischen Theorie aktive und inaktive Isomere voraussehen. *Le Bel* (C. r. 112, 726) hat die folgenden Salzlösungen der Einwirkung von Spaltpilzen unterworfen: die Chloride des Aethylpropyldimethylammoniums, Aethyldipropylmethylammoniums, Aethyldipropylisobutylammoniums und Aethylpropyldiisobutylammoniums, welche sämtlich inaktiv blieben oder nur eine ganz geringe Drehung annahmen.

Aus seinen Versuchen zieht *Le Bel* (C. r. 112, 726) den Schluss, dass in dem Fall der Gleichheit zweier Radikale die Derivate des fünfwertigen Stickstoffs nur in inaktiven nicht spaltbaren Modifikationen auftreten; bei Verschiedenheit aller Radikale und genügender Komplexität derselben scheint die Molekel eine geo-

metrisch unveränderliche Form anzunehmen und experimentell lässt sich das Vorhandensein von mehreren Isomeren und das Auftreten von optischer Aktivität nachweisen. — Am andern Ort (Revue scientif. 48, 609) formuliert *Le Bel* seine Anschauungen zu folgenden, auch den asymmetrischen Kohlenstoff betreffenden Grundgesetzen: I. der asymmetrische Kohlenstoff oder der asymmetrische Stickstoff entspricht der optischen Aktivität; II. das Rotationsvermögen verschwindet, wenn zwei Radikale des asymmetrischen Kohlenstoffs oder Stickstoffs gleich werden; III. es gelingt immer, durch die Kultur von Schimmelpilzen und Bakterien bei inaktiven Substanzen, die einen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, das Drehvermögen zu erzeugen, bezw. Isomerie nachzuweisen; bei den Stickstoffverbindungen gelingt der Nachweis des Drehvermögens und zuweilen der Isomerie nur, wenn die Molekel des mit vier kohlenstoffhaltigen Radikalen gebundenen Stickstoffs eine genügende Stabilität erlangt hat.

Im Anschluss an die soeben gegebenen Verhältnisse bei der Asymmetrie des Stickstoffs soll noch ein Körper Erwähnung finden, welcher uns teilweise den Uebergang zu der Betrachtung der stickstoffhaltigen Ringe, der Alkaloide vermitteln soll.

Aktive 1,5-Tetrahydronaphtylendiamine,

H NH_2
C
CH_2
CH_2
NH_2 CH_2

Durch Eindampfen des Bitartrats des inaktiven (synthetischen) hydrierten Naphtylendiamins erhält man einen nicht krystallisierenden Syrup, welcher beim Einsäen eines unwägbaren Krystallfragments von rechtsweinsaurem Coniin schon nach wenigen Augenblicken die Ausscheidung von Nadeln des Bitartrats der Naphtylendiaminbase liefert. Das Chlorhydrat dieses schwerer löslichen optischen Antipoden ist linksdrehend: Wasser. $c = 3,96$ $(\alpha)_D = 7,5^0$ (*Bamberger,* B. XXIII, $t = 17,5^0$. 292.)

Die enantiomorphe rechtsdrehende Form des alicyclischen Tetrahydronaphtylendiamins wurde aus den Mutterlaugen der obigen Krystallisation gewonnen.

Das Chlorhydrat erwies sich als rechtsdrehend.
Wasser. $c = 2,44$. $(\alpha)_D = +8,15^0$ (*Bamberger*).
$t = 17,5^0$.

XIV. Alkaloide.

Im Folgenden sind nur jene Glieder der Klasse der Alkaloide besprochen, bei welchen die Konstitution wenigstens soweit aufgeklärt ist, dass die Ursache der optischen Aktivität durch den Nachweis des Vorhandenseins eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome aufgeklärt erscheint.

Behufs weiterer Orientierung über die sämtlichen Alkaloide seien daher namhaft gemacht die folgenden Quellen:

1. *Ladenburg*'s Handwörterbuch der Chemie I. Bd. Artikel « Alkaloide », in sehr eingehender Weise bearbeitet von *O. Jacobsen*. 1882.
2. *Beilstein*'s Handbuch der organischen Chemie, III. Bd. 1889.
3. Die musterhafte Monographie *Pictet*'s « Die Pflanzenalkaloide », deutsch bearbeitet von *Wolffenstein*. 1891.

Eine Zusammenstellung der optischen Eigenschaften zahlreicher Alkaloide findet sich auch in *Landolt*'s « Opt. Drehungsvermögen ». 1879.

Vergl. auch *Oudemanns* jr. (R. I 18 ff.): « Ueber die Gesetze, welche die durch Säuren beeinflusste Schwankung des Drehvermögens der Alkaloide beherrschen ».

i-α-Pipecolin, α-Methylpiperidin,

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \\ H_2C \quad C{<}^{H}_{CH_3} \\ NH \end{array}$$

Dasselbe entsteht synthetisch durch Reduktion des α-Picolins mittelst Natrium und Alkohol (*Ladenburg*, A. 247, 62).

Inaktiv. Sdp. 118—119°; $d_0 = 0{,}8600$.

Chlorhydrat, $C_6H_{13}NHCl$, Fp. 189°.

Ist spaltbar in die optisch aktiven Komponenten (*Ladenburg*, B. XIX, 2975; A. 247, 64): wird das Bitartrat des i-Pipecolins bis zum Syrup ein-

gedampft und alsdann ein Krystallsplitter von d-Coniinbitartrat hineingegeben, so beginnt sofort die Krystallisation des Bitartrats des

α-d-Pipecolins;

indessen ist es erforderlich, das zunächst auskrystallisierte Salz so oft umzukrystallisieren, bis der Schmelzpunkt desselben konstant 65° bleibt (*Ladenburg,* B. XXVI, 860). — Rechtsdrehend:

$(\alpha)_D = +36{,}9°$ (B. XXVI, 860).

Das Platindoppelsalz dieses d-Pipecolins, $(C_6H_{13}NHCl)_2PtCl_4$, hat den Schmelzpunkt 193°;

das Benzoyl-d-Pipecolin schmilzt bei 70—71°, $(\alpha)_D = +35{,}3°$ (B. XXVI, 861).

Wird das Chlorhydrat des Rechts-Pipecolins mit Zinkstaub destilliert, so entsteht **Rechts-Isopipecolin** (analog den Verhältnissen beim Coniin und Isoconiin, s. diese) mit geringerer Rechtsdrehung: $(\alpha)_D =$ ca. 33,29°; das Platindoppelsalz dieser neuen Base schmilzt bei 203°, die Benzoylverbindung bei 70—71° mit $(\alpha)_D = +33{,}35°$ (B. XXVI, 861).

Aus den Mutterlaugen bei der Darstellung des d-Pipecolins aus dem inaktiven, racemischen Pipecolin lässt sich das

α-l-Pipecolin

gewinnen (A. 247, 65), dessen höchste Linksdrehung $(\alpha)_D = -$ca. 19° betrug; zur Reinigung des l-Pipecolins wurde sein Chlorhydrat mit Jodkalium-Jodcadmium versetzt, wobei eine Ausscheidung von dem (inaktiven) Doppelsalz eintrat, während aus der Lösung eine stärker als vorher drehende Linksbase isoliert werden konnte.

Wurde das synthetisch erhaltene oder das durch Vermischen von gleichen Teilen des d- und l-Pipecolins entstandene inaktive α-Pipecolin in das Jodcadmiumsalz verwandelt und dieses einer partiellen Krystallisation unterworfen, so liess sich keine Spaltung in optisch aktive Isomere erreichen, woraus gefolgert werden kann, dass die inaktive Base kein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung der beiden optisch aktiven α-Pipecoline ist (*Ladenburg,* B. XIX, 2976; A. 247, 66).

Das ebenfalls ein asymmetrisches Kohlenstoff enthaltende **β-Pipecolin** hat sich durch Krystallisation des Bitartrats, analog den positiven Resultaten mit dem α-Pipecolin, Coniin, α-Aethylpiperidin u. a., ebenfalls aktivieren lassen; ferner gelingt die Spaltung

des **α-Tetrahydrochinaldins** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ NH-C\langle\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$

in die aktiven Komponenten.

(*Ladenburg,* B. XXVI, 863); cf. dazu Berichtigung B. XXVI, 1069).

α-Aethylpiperidin, $CH_2\langle{}^{CH_2-CH_2}_{NH-\mathbf{C}}\rangle CH_2$, mit $\mathbf{C}$: H, C_2H_5.

Wird gewonnen durch Reduktion von α-Aethylpyridin (*Ladenburg*, A. 247, 70). $d_0 = 0{,}8674$. Sdp. 142—145°. Inaktiv.

Durch Anwendung des beim α-Pipecolin (s. o.) näher beschriebenen Verfahrens lässt sich das i-α-Aethylpiperidin in die aktiven Komponenten zerlegen; die aus der schwer löslichen Fraktion isolierte Base hat Rechtsdrehung: $(\alpha)_D = +6{,}75°$, welcher Wert jedoch darauf hindeutet, dass das isolierte d-α-Aethylpiperidin noch stark verunreinigt war (*Ladenburg*, B. XIX, 2975; A. 247, 71).

d-Coniin, d-α-Propylpiperidin, CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C $\mathbf{C}\langle^{C_3H_7}_{H}$ / NH

Ueber die räumliche Konfiguration vergl. oben p. 408 f.

Es kommt vor im Schierling (Conium maculatum); entsteht durch Spaltung aus dem i-Coniin, d. h. dem synthetischen α-Propylpiperidin durch fraktionierte Krystallisation seines Bitartrats als schwerer löslicher Anteil (*Ladenburg*, B. XIX, 2582; A. 247, 85).

Sdp. 166—166,5° (*Ladenburg*, A. 247, 81); 167,7° (corr.) bei 750,5 mm (*Ladenburg*, B. XXVI, 855); $d_0 = 0{,}8625$, $d_{20} = 0{,}845$.

Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = +17{,}9°$ ($d_{15} = 0{,}873$; *Schiff*, A. 166, 94).
$(\alpha)_D = +10{,}63°$ ($d_{12,5} = 0{,}846$; *Petit*, B. X, 896).
$(\alpha)_D = +13{,}79°$ ($d_{20} = 0{,}845$; *Ladenburg*, A. 247, 86).

Alkohol vermindert das Drehungsvermögen, Aether, Benzol und Oel sind ohne Wirkung; bei frisch bereitetem Coniin ist die spezifische Drehung doppelt so gross (*Petit*, Pharm. Journ. Trans. [3] 8, 649).

Ausdehnungscoefficienten: *Schiff* (A. 166, 93).

Die physiologische Wirkung des d-Coniins ist völlig identisch in quantitativer und qualitativer Beziehung mit der des synthetischen inaktiven Coniins (*Falck*, A. 247, 83).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$;

Fp. 217,5—218,5° (*Ladenburg*, A. 247, 86), 221° (*Lellmann* und *Müller*, B. XXIII, 684).

Doppelsalz mit Cadmiumjodid, $(C_8H_{17}N \cdot HJ)_2CdJ_2$: Fp. 117—118° (*Ladenburg*).

Acetylconiin, $C_8H_{16}N(OCCH_3)$:

Sdp. 125° bei 14 mm, $d_{16} = 0,9616$; $(\alpha)_D = +34,2°$ (*Ladenburg*, B. XXVI, 859).

Benzoylconiin, flüssig, $d_{16} = 1,0534$; $(\alpha)_D = +37,7°$ (B. XXVI, 860).

Bei der Destillation des trocknen salzsauren Coniins mit Zinkstaub entsteht d-Isoconiin (s. u.).

l-Coniin:

Lässt sich aus den Mutterlaugen bei der Spaltung des i-Coniins isolieren und dreht in 50prozentiger alkoholischer Lösung etwa ebensoviel nach links, als das d-Coniin nach rechts (*Ladenburg*, A. 247, 87).

i-Coniin, α-Propylpiperidin:

Synthetisch gewonnen von *Ladenburg* (B. XIX, 440; A. 247, 80) durch Reduktion des α-Allylpyridins mit Natrium und Alkohol in der Siedehitze; entsteht auch durch Reduktion des γ-Coniceïns mit Zinn und Salzsäure (*Lellmann* und *Müller*, B. XXIII, 684).

Sdp. 165—166° (*Lellmann* und *Müller*), 166—167° (*Ladenburg*); $d_0 = 0,8626$ (*Ladenburg*).

Im Siedepunkt, spez. Gewicht, Geruch, Verhalten gegen Wasser und in den physiologischen Wirkungen stimmt das i-Coniin ganz überein mit dem d-Coniin (*Ladenburg*).

In einer mit Nährsalzen versetzten, stark verdünnten Lösung von weinsaurem α-Propylpiperidin findet eine mässige Entwicklung von Penicillium glaucum statt, jedoch tritt dabei keine Spaltung des i-Coniins in aktive Komponenten ein (*Ladenburg*, B. XIX, 2581). Dagegen lässt sich das α-Propylpiperidin in die aktiven Formen zerlegen durch Krystallisation des Bitartrats, wenn in die zum Syrup eingedickte Lösung ein Splitter von rechtsweinsaurem Coniin eingesäet wird, wobei zuerst das Bitartrat des natürlichen d-Coniins krystallisiert (*Ladenburg*, B. XIX, 2582; A. 247, 85).

Das Chlorhydrat, $C_8H_{17}N \cdot HCl$,

hat den Schmelzpunkt 202—203° (*Ladenburg*), 213° (*Lellmann* und *Müller*).

Cadmiumjodid-Doppelsalz, $(C_8H_{17}N \cdot HJ)_2CdJ_2$:

Fp. 117—118° (*Ladenburg*).

Durch Destillation mit Zinkstaub entsteht aus dem i-Coniin kein Isoconiin, doch wird jenes dabei verändert (*Ladenburg*, B. XXVI, 858).

Das mit dem Coniin strukturisomere α-**Isopropylpiperidin** liess sich, bei Anwendung des beim Coniin von Erfolg gekrönten Verfahrens, nicht in aktive Isomere spalten (*Ladenburg,* B. XIX, 2975).

d-Isoconiin, $C_8H_{17}N$.

Stereoisomer mit dem Coniin; räumliche Konfiguration vergl. oben p. 408.

Entsteht bei der Destillation von trocknem salzsauren d-Coniin mit $^1/_4$ seines Gewichts an Zinkstaub und wenigen Tropfen Wasser (*Ladenburg,* B. XXVI, 854) und findet sich im käuflichen, natürlichen Coniin (*Ladenburg,* B. XXVI, 859); lässt sich vom d-Coniin trennen durch Ueberführung beider Basen in die Platinchloridverbindungen, von welchen nur die des Isoconiins in Aether-Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist. Mit Zinkstaub destilliert, liefert das Isoconiin dieselbe Pyridinbase wie d-Coniin.

Sdp. 167,2° (corr.) bei 750,5 mm; $d_0 = 0{,}8529$, $d_{20} = 0{,}8425$ (*Ladenburg*).

Rechtsdrehend, aber geringer als d-Coniin: $(\alpha)_D = +8{,}19°$ (*Ladenburg*, B. XXVI, 856).

Chlorhydrat, $C_8H_{17}NHCl$, Fp. 216—217°.

Platindoppelsalz, $(C_8H_{17}NHCl)_2PtCl_4$:

Dimorph und zwar rhombisch (*Milch,* B. XXVI, 855) mit Fp. 175°. und monoklin: Fp. 160°.

Benzoylisoconiin, $d_{16} = 1{,}0623$. $(\alpha)_D = +29{,}1°$ (*Ladenburg*).

Coniceïne, $C_8H_{15}N$:

α-Coniceïn:

Dasselbe entsteht neben β-Coniceïn durch Behandeln des Conhydrins mit Salzsäure unter Austritt von Wasser (*Hofmann,* B. XVIII, 7; *Lellmann,* A. 259, 205).

Sdp. 158°; $d_{15} = 0{,}893$. Sehr hygroskopisch.

Pikrat, $C_8H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, Fp. 225° (*Hofmann*), 224° (*Lellmann*).

β-Coniceïn (entsteht neben α-Coniceïn, B. XVIII, 16).

Fp. 41°. Sdp. 168°.

γ-Coniceïn:

Entsteht aus Bromconiin (*Hofmann,* B. XVIII, 112) oder Chlorconiin (*Lellmann,* B. XXII, 1001) beim Behandeln mit verd. Natronlauge, bezw. alkohol. Kali.

Sdp. 173° (*Hofmann; Lellmann*, B. XXIII, 680).

Inaktiv in 40 proz. alkoholischer Lösung (*Lellmann*, B. XXII, 1002); auch die unvermischte Base besitzt kein Drehvermögen (*Lellmann* und *Müller*, B. XXIII, 680).

Das γ-Coniceïn liefert durch Wasserstoffentziehung α-Propylpyridin (*Lellmann* und *Müller*), durch Wasserstoffaddition entsteht i-Coniin (*Lellmann* und *Müller*).

δ-Coniceïn:

Entsteht beim Erwärmen von Bromconiin (aus Coniin und unterbromigsaurem Natron gebildet) mit konzentrierter Schwefelsäure (*Hofmann*, B. XVIII, 110; *Lellmann* und *Müller*, A. 259, 194).

Sdp. 158°. $d^{28}/_4 = 0{,}8976$ (*Lellmann* und *Müller*).

Die freie Base ist linksdrehend (*Lellmann* und *Müller*, A. 259, 199).

Die Base vermag nicht Wasserstoff zu addieren; sie ist nicht hygroskopisch. Das Pikrat schmilzt bei 226°.

ε-Coniceïn:

Wird das aus Conydrin durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstandene jodwasserstoffsaure Jodconiin mit höchst konzentrierter Natronlauge behandelt, um Halogenwasserstoff abzuspalten, so resultiert das neue ε-Coniceïn (*Lellmann* und *Müller*, A. 259, 200).

Sdp. 150—151°; nicht hygroskopisch; stark rechtsdrehend (A. 259, 203), lässt sich durch Zinn und Salzsäure nicht reduzieren. Pikrat, Fp. 223—224°.

Konstitution der Coniceïne (*Lellmann*, B. XXII, 1001 f, XXIII, 68; A. 259, 208):

```
          CH2                            CH2
    H2C /   \ CH2               H2C /   \ CH2
       |     |                     |     |
    H2C \   // C·C3H7           H2C \   / C=CH·C2H5
          N                            NH
     α-Coniceïn                   β-Coniceïn

          CH2                            CH2
    H2C /   \ CH                H2C /   \ CH2
       |     ||                    |     |
    H2C \   / C—CH2·CH2·CH3     H2C \   / CH—CH2
          NH                             |     |
     γ-Coniceïn                          N—CH2—CH2
                                   δ-Coniceïn
```

Conydrin, Conhydrin

```
          CH2                              CH2
   H2C ⁄   ⁀ \ CH2                  H2C ⁄   \ CH2
      |       |                        |       |
(HO)HC \     / CH·C3H7              H2C \     / CH·CH2·CH2·CH2OH.
          NH                               NH
          I.                               II.
```

I. *Hofmann* (B. XVIII, 130); *Lellmann* (B. XXII, 1003; A. 259, 206).

II. *Ladenburg* (B. XXII, 2589), *Alexander* (B. XXIII, 2714).

Vergl. auch *Ladenburg* und *Adam* (B. XXIV, 1675).

Findet sich neben dem Coniin (s. d.) im Schierling; wandelt sich in Conicein um (s. d.).

Fp. 120,65°; Sdp. 226,3° bei 760 mm (*Wertheim*, J. pr. 91, 258).

Rechtsdrehend.

Pseudoconhydrin:

Ueber die Konstitution cf. *Ladenburg* und *Adam* (B. XXIV, 1675).

Im Conium maculatum von *E. Merck* entdeckt.

Fp. 100—102°; Sdp. 229—231°. Rechtsdrehend, und zwar in 8proz. Lösung: $(\alpha)_D = 4{,}30°$ (*Ladenburg* und *Adam*, B. XXIV, 1671).

Ueber weitere mit den Conydrinen isomere Basen cf. *Engler* und *Bauer* (B. XXIV, 2533); *Ladenburg* und *Adam* (B. XXIV, 1673).

Pilocarpin, $C_{11}H_{16}N_2O_2$:

Konstitution nach *Hardy* und *Calmels* (C. r. 102, 1116, 1251, 1562; 103, 277; 105, 68).

```
                 CH3
                  |
   ⁄ \  -- C -- N(CH3)3
  |   |     |     |
   \ /     CO -- O
    N
```

Findet sich in den Jaborandiblättern (Pilocarpus pennatifolius) u. a. neben Pilocarpen $C_{10}H_{16}$, Jaborin und Pilocarpidin.

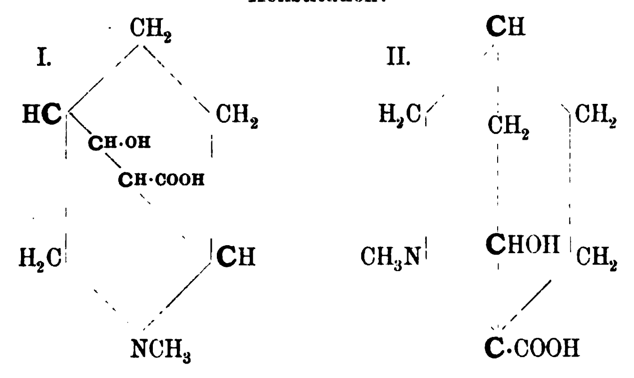
Farblose zähe Masse; rechtsdrehend:

Chloroform:	$(\alpha)_D = +127°$,	*Petit* (Répert. de Pharm. 1877, 485).
Alkohol:	$(\alpha)_D = +103°$,	
verd. Salzsäure:	$(\alpha)_D = +83{,}5°$	

Mit zunehmender Konzentration nimmt das Drehungsvermögen ab (*Poehl*, J. 1880, 1075).

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$.

Konstitution:



I. *Merling* (B. XXIV, 3116), II. *Einhorn* und *Tahara* (B. XXVI, 333; cf. B. XXII, 1495).

l-Ecgonin, Ecgonin:

Kommt in Form von Estern verschiedener aromatischer Säuren in den Cocaalkaloiden vor.

Krystallisiert mit 1 Mol. H_2O und schmilzt bei 198°, nach dem Trocknen auf 140° bei 205°.

Linksdrehend. Salzsaures Ecgonin in Wasser: $(\alpha)_D = -57°$ (*Einhorn,* B. XXII, 1495). l-Ecgoninamid, $C_9H_{16}O_2N_2$: Fp. 198° (*Einhorn* und *Konek de Norwall,* B. XXVI, 963).

d-Ecgonin, Rechtsecgonin:

Entsteht aus dem l-Ecgonin durch Behandeln mit Kali (*Einhorn* und *Marquardt,* B. XXIII, 469 und 979) und tritt als Nebenprodukt bei der technischen Cocaïnsynthese auf (*Liebermann* und *Giesel,* B. XXIII, 508, 926). Fp. 254° (*Einhorn* und *Marquardt*).

Salzsaures Rechtsecgonin: Wasser. $(\alpha)_D = +$ ca. 19° (*Einhorn* und *Marquardt*).

Methylester, $C_{10}H_{17}NO_3$: Entsteht aus salzsaurem Rechtsecgonin beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung.

Fp. 115° (*Einhorn* und *Marquardt*). In verd. Spiritus rechtsdrehend (*Liebermann* und *Giesel,* B. XXIII, 928).

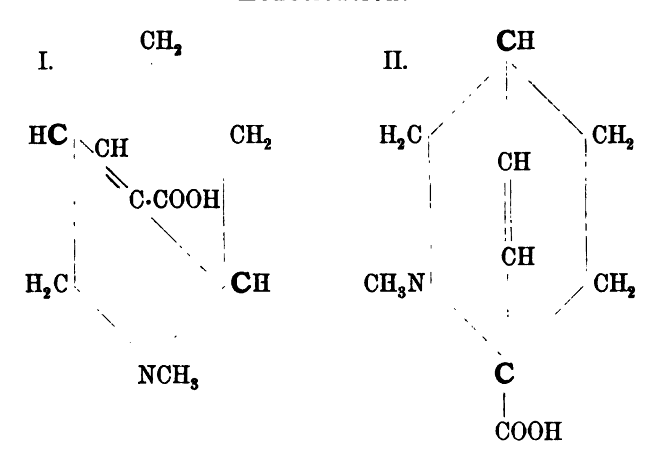
d-Ecgoninamid, $C_9H_{16}O_2N_2$: Fp. 173° (B. XXVI, 970).

Weitere Derivate des Rechtsecgonins: *Einhorn* und *Marquardt* (B. XXIII, 984; cf. auch B. XXVI, 969 ff., 1482: Nor-R-Ecgonin).

In genetischer Beziehung zum Ecgonin stehen: das Anhydroecgonin, das Cocaïn und die Tropin- und Ecgoninsäure.

Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$:

Konstitution:



I. *Merling* (B. XXIV, 3116). II. *Einhorn* und *Tahara* (B. XXVI, 325; cf. B. XXII, 1495).

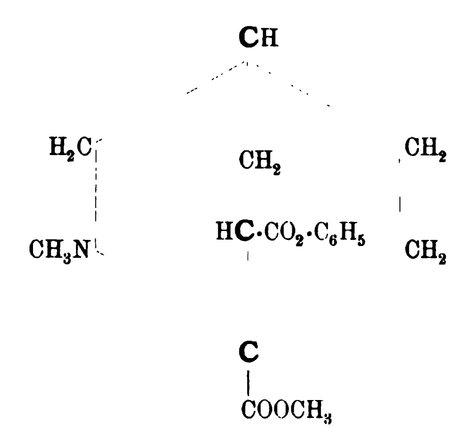
Anhydroecgonin entsteht unter Verlust von einer Molekel Wasser aus Ecgonin beim Behandeln desselben mit Phosphorpentachlorid (*Merck,* B. XIX, 3002) oder mit Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist (*Einhorn,* B. XXI, 3029); mit letzterem Agens liefert auch das Cocaïn Anhydroecgonin. Bemerkt sei noch, dass sowohl das l-Ecgonin, als auch das Rechtsecgonin dasselbe Anhydroecgonin liefern (*Einhorn*, B. XXIII, 472).

Fp. 235°. Salzsaures Salz in Wasser: $(\alpha)_D = -61{,}5°$ (*Einhorn,* B. XXII, 1495).

Das Anhydroecgonin geht unter Abspaltung einer Molekel CO_2 (durch Behandeln mit Salzsäure bei 280°) über in Tropidin, wonach das Anhydroecgonin als eine Carbonsäure des Tropidins charakterisiert ist (*Einhorn,* B. XXII, 399).

Cocaïn, l-Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$:

Das Cocaïn findet sich in den Cocablättern; synthetisch wird es erhalten aus Ecgonin durch Behandeln mit Jodmethyl und Benzoësäureanhydrid (*Merck,* B. XVIII, 2264, 2952; *Skraup,* M. VI, 556; *Einhorn,* B. XXI, 47, 3335; XXII, R. 619; *Liebermann* und *Giesel,* B. XXI, 3196). Es erscheint demnach das Cocaïn als ein benzoylierter Ecgoninmethylester, seine Konstitutionsformel wäre, unter Zugrundelegung der *Einhorn*'schen neuen Ecgoninformel (s. o.) die folgende:



während nach der älteren Formulierung des Ecgonins folgendes Cocaïn-Schema sich ergiebt:

$$
\begin{array}{l}
\quad CH_2 \\
CH \diagup \diagdown CH_2 \quad O-CO-C_6H_5 \\
\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\
HC \diagdown \diagup CH-CH-CH_2-COOCH_3. \\
\quad N \\
\quad | \\
\quad CH_3
\end{array}
$$

(*Einhorn*, B. XXI, 3044.)

Fp. 98°. Linksdrehend.

Chloroform. $t = 20°$. $(\alpha)_D = -(15{,}827 + 0{,}005848\,q)$, *Antrick* (B. XX, 321).

Cocaïnchlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$: Fp. 181,5°.

In verdünnter alkoholischer Lösung ($d^{20}/_4$ des Alkohols = 0,9353) linksdrehend:

$(\alpha)_D^{20} = -(67{,}982 - 0{,}15827\,c)$, *Antrick*, (B. XX, 318).

d-Cocaïn:

Beim Erhitzen von d-Ecgoninmethylester (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 150—160° entsteht d-Cocaïn (*Einhorn* und *Marquardt*, B. XXIII, 473, 979), welches sich auch in geringer Menge in den Cocablättern findet (*Liebermann* und *Giesel*, B. XXIII, 508, 926).

Fp. 46—47° (*Liebermann* und *Giesel*).

Liefert ein schwerlösliches Nitrat. Das Chlorhydrat, $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$, hat den Schmelzpunkt 205° und dreht nach rechts: Verd. Alkohol. $p = 1{,}9$. $(\alpha)_D = +$ ca. 40° (B. XXIII, 473).

Die physiologische Wirkung des Rechtscocaïns ist genau wie die des gewöhnlichen Cocaïns, nur tritt die lokale anästhesierende Wirkung rascher ein und verschwindet auch in kürzerer Zeit (*Einhorn*, B. XXIII, 474).

Ueber Homologe des Rechtscocaïns: *Deckers* und *Einhorn*, B. XXIV, 7 ff.

d-Tropinsäure: $(C_6H_{11}N)\langle{}^{COOH}_{COOH}$.

Fp. 247—248° (253°). Sie entsteht aus l- und d-Ecgonin (s. o.) neben l-Ecgoninsäure und ist in wässeriger Lösung rechtsdrehend (*Liebermann*, B. XXIII, 2518; XXIV, 607 ff.):

Wasser: $c = 13{,}33 \quad (\alpha)_D = +14{,}8°$, resp. 15,1°.

i-Tropinsäure:

```
              CH2
HO·CO·HC /\ CH2
         |   |
      H2C \/ CH·COOH
              CH3
```

(*Merling*, B. XXIV, 3114).

Fp. 247—248°. Entsteht aus i-Tropin (*Merling*, A. 216, 348; *Liebermann*, B. XXIV, 612).

Die Eigenschaften sind, bis auf die Inaktivität, gleich denen der d-Tropinsäure.

l-Ecgoninsäure, $C_7H_{11}NO_3$.

Fp. 117°. Entsteht bei der Oxydation des l- und d-Ecgonins (neben d-Tropinsäure) und ist in Wasser gelöst linksdrehend (*Liebermann*, B. XXIV, 607):

$c = 12{,}37. \quad (\alpha)_D = -43{,}2°$
$c = 12{,}33. \quad (\alpha)_D = -49{,}1°$.

(? i-)Ecgoninsäure.

Fp. 90°. Entsteht bei der Oxydation des Tropins (*Liebermann*, B. XXVI, 614).

i-Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$:

```
   CH2                                C6H5
HC /\ CH2                              |
HC \/ CH—CH2—CH2—O—CO—CH
    N                                  |
   CH3                                CH2OH
```

(*Ladenburg*).

Kommt in der Tollkirsche und im Stechapfel vor. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 60°, bezw. mit Natronlauge oder Salzsäure auf

120—130° wird das Atropin — als ein Ester — verseift in Tropin und Tropa-säure (*Kraut,* A. 128, 280; 133, 87; 148, 236; *Lossen,* A. 131, 43; 138, 230), — es lässt sich synthetisch regenerieren aus tropasaurem Tropin unter Verlust von einer Molekel Wasser (*Ladenburg,* B. XII, 942; A. 217, 78). Bei längerer Einwirkung obiger Reagentien verliert die Tropasäure eine Molekel Wasser und bildet Atropasäure $C_9H_8O_2$ und Isatropasäure $C_{18}H_{16}O_4$.

Fp. 114°. (A. 206, 274; B. XXI, 3069); 115—116° (B. XXI, 1723).

Inaktiv (*Ladenburg,* B. XXI, 3070; cf. *Will* und *Bredig,* B. XXI, 2795; *Hesse,* 271, 101; — wonach die Base sehr schwach linksdrehend[1]) sein soll).

Das Atropin entsteht durch Einwirkung von Basen auf Hyoscyamin (s. u.); das inaktive Atropin verhält sich zum linksdrehenden Hyoscyamin, wie die Traubensäure zur Linksweinsäure (*Ladenburg,* B. XXI, 3070).

Ueber den gesetzmässigen Verlauf der Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin durch verschiedene Basen: *Will* und *Bredig,* B. XXI, 2777 ff.

Versuche, das Atropin durch Pilzwucherungen, durch Krystallisation der Cadmium- und Golddoppelsalze, des schwefelsauren und bromwasserstoffsauren Salzes in die vorausgesetzten + und — Hyoscyamine zu spalten, sind erfolglos geblieben (*Ladenburg,* B. XXI, 3066 f.).

d-Atropin:

Erhalten aus rechtsatropasaurem Tropin (*Ladenburg* und *Hundt,* B. XXII, 2591).

Fp. 110—111°. In alkoholischer Lösung rechtsdrehend.

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 146—147° (Atropingold bei 134°):

l-Atropin:

Aus linksatropasaurem Tropin (*Ladenburg* und *Hundt,* B. XXII, 2592). Fp. 111°.

Golddoppelsalz, Fp. 146°. Das l-Atropin ist dem Hyoscyamin wohl ziemlich ähnlich, jedoch nicht identisch mit demselben.

l-Hyoscyamin, isomer mit Atropin (s. o.):

Kommt im Bilsenkraut und Stechapfel vor; wandelt sich durch Einwirkung von Kalilauge und Wärme (*Will,* B. XXI, 1717; *Schmidt,*

---

1) Nach *Hesse* (l. c.) ist die Linksdrehung des Atropinsulfats $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$: $(\alpha)_D = -88°$.

B. XXI, 1829) um in Atropin (s. d.). Liefert dieselben Spaltungsprodukte (Tropasäure und Tropin) wie Atropin.

Merck (cf. B. XXVI, R. 285) giebt an, dass Hyoscyamin beim Kochen mit Wasser sich spaltet in inaktives Tropin und linksdrehende Tropasäure, deren Drehungsvermögen indessen schwächer war als das der durch Spaltung gewonnenen (s. o.).

Fp. 108,5°. Linksdrehend.

Alkohol. $c = 4-17$. $(\alpha)_D = -20{,}97^0$ (*Will*, B. XXI, 1722).
Alkohol. $c = 1-12$. $(\alpha)^{20} = -21{,}016 - 0{,}0154c$ (*Hammerschmidt*, B. XXI, 2784).
Abs. Alkohol. $p = 3{,}22$. $(\alpha)^{15} = -20{,}3^0$ (*Hesse*, A. 271, 103).

Wasserfreies Sulfat $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 \cdot H_2SO_4$:

Wasser. $p = 2$. $t = 15^0$. $(\alpha)_D = -28{,}6^0$ (*Hesse*, A. 271, 104).

i-Tropin: $C_8H_{15}NO$.

```
      CH2                                   CH2
HC /‾‾\ CH2                        HC\           CH2
  |    |                              CHOH
HC \__/ CH—CH2—CH2OH                   CH2
      N                            H2C           CH
      CH3
                                       NCH3
```

Ladenburg, B. XX, 1653. — *Merling*, B. XXIV, 3113; cf. *Ladenburg*, B. XXVI, 1064. — *Eykmann*, B. XXV, 3069, XXVI, 1400: Refraktion. —

Entsteht beim Erhitzen des Atropins oder Hyoscyamins (s. o.); durch Oxydation liefert es Tropinsäure (s. d.). Mit Tropasäure vereint giebt es unter Wasserverlust Atropin; es liefert ferner Tropiliden C_7H_8, — Tropilen $C_7H_{10}O$, Tropidin $C_8H_{13}N$, u. a. (vergl. deren Konstitution: *Merling*, B. XXIV, 3108 ff; dazu *Ladenburg*, B. XXVI, 1064).

Fp. 62°. Sdp. 229°. Inaktiv.

Isomer mit den drei Atropinen und dem Hyoscyamin sind das **Hyoscin** (*Ladenburg*, A. 206, 299), vergl. indessen die gegenteilige Ansicht *Hesse*'s (A. 271, 110), — und **Pseudohyoscyamin** (*E. Merck*, Jahresber. der *Merck*'schen Fabrik 1893):

Fp. 133—134°; $(\alpha)_D = -21{,}15$.

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.

Konstitution:

I.

$(C_5H_4N)-C_3H_6-N\langle{}^{CH_2}_{CH_2}$ (the two CH_2 groups joined by a bond, forming a ring with N)

II.

H
C
C_3H_5—C CH
HC CH
N–N—C_2H_5

III.

C_2H_5
H |
C CH
HC C CH_2
N C CH_2
C N
H H

IV.

H H
C N
H
HC C——C CH_2
HC CH H_2C CH_2
N C
H_2

V.

H C_2H_5
CH C
HC C CH_2
HC C CH_2
N N
H

VI.

H
C
H
HC C——C—CH_2
>CH_2
HC CH N—CH_2
N CH_3

VII.

$C_5H_4N{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2CH—CH_2$
(CH and CH_2 both bonded to NCH_3)

oder

VIIa.

$C_5H_4N{\cdot}CH_2{\cdot}CH{\cdot}CH_2CH_2$
(CH and the last CH_2 both bonded to NCH_3)

I. *Andreoni* (G. IX, 169; B. XII, 1698);
II. *Wischnegradsky* (B. XIII, 2315);
III. *Beilstein* (Organ. Chemie, II. Aufl., III. Bd., p. 1008).
IV. cf. *Pictet* (Pflanzenalkaloide, 102. 1891).
V. *Etard* (Bl. [3] 7, 754);
VI. *Pinner* (B. XXVI, 294, 765);
VII. und VIIa. *Blau* (B. XXVI, 632 und 1029; cf. XXIV, 326; M. XIII, 330).

Das Nicotin findet sich, an Aepfelsäure und Citronensäure gebunden, in den Tabaksblättern (Nicotiana Tabacum).

Sdp. 246,7° (corr.) bei 745 mm; $d_{20} = 1{,}01101$ (*Landolt*, A. 189, 318).

Linksdrehend: *Laurent* (C. r. 19, 926); *Wilhelmy* (Pogg. Ann. 81, 527). $(\alpha)_D^{20} = -161{,}55^0$ *(Landolt);*

für Mischungen in Alkohol bei 20°:

$(\alpha)_D = -(160{,}83 - 0{,}22236\,q)$;

für Mischungen in Wasser bei 20°:

$(\alpha)_D = -(115{,}019 - 1{,}70607\,q + \sqrt{2140{,}8 - 108{,}867\,q + 2{,}5572\,q^2}$ (*Landolt,* A. 189, 321).

Die spez. Drehung wässeriger Nicotinlösungen ist mit der Zeitdauer veränderlich, sie nimmt bei längerem Stehen anfangs erheblich zu und wird nach etwa 18 h konstant (*Pribram,* B. XX, 1847). Für grosse Verdünnungen in wässeriger Lösung ist kein konstanter Endwert der spez. Rotation zu beobachten, mit zunehmender Wassermenge tritt eine Zunahme des spez. Drehungsvermögens auf (*Pribram,* l. c.).

Verwendung der optischen Eigenschaften des Nicotins zu Affinitätsbestimmungen: *Gladstone* (Soc. 15, 302; J. pr. 88, 457).

Die Salze des Nicotins sind rechtsdrehend *Laurent,* C. r. 19, 926; J. pr. 35, 486; *Wilhelmy,* Pogg. Ann. 81, 527), das Chlorhydrat ist inaktiv (*Gladstone,* l. c.).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$:

$$(\alpha)_D = 51{,}50^0 - 0{,}7931\,q + 0{,}004238\,q^2;$$

Sulfat $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$:

$$(\alpha)_D = 19{,}77^0 - 0{,}05911\,q;$$

Acetat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot CH_3COOH$:

$$(\alpha)_D = 49{,}68^0 - 0{,}6189\,q + 0{,}002542\,q^2$$

Schwebel (B. XV, 2851).

Diese drei Salze vermindern allmälig ihre Rechtsdrehung, um schliesslich linksdrehend zu werden, wenn man die wässerigen Lösungen mit steigenden Mengen von Alkohol versetzt; das Acetat zeigt starke Linksdrehung auch in Benzol, ferner ist linksdrehend das flüssige Acetat selbst. Die Erklärung für diese Thatsachen sehen *Nasini* und *Pezzolato* (Atti d. R. Ac. d. Linc. Rud. ct. 1892 II, 332) in der Fähigkeit des Nicotins, mit Wasser ein Hydrat zu bilden, das weniger linksdrehend ist und dessen Salze nach rechts drehen, während die Salze der wasserfreien stärker linksdrehenden Base (in Benzol oder Alkohol oder Eisessig) ebenfalls linksdrehend sind.

Spezieller Teil.

II. Abteilung.

Die geometrische Isomerie.

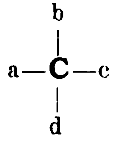
Im Folgenden soll eine Zusammenstellung aller Verbindungen gegeben werden, die in Bezug auf die stereochemische Isomerie von Bedeutung erscheinen. Es gehören dahin sowohl Körper, die nur in einer Form bekannt sind, über deren stereochemische Konfiguration jedoch Beziehungen aufgestellt wurden, als solche die in mehreren Modifikationen auftreten. In der letzteren Klasse ist indess von denjenigen Repräsentanten, bei welchen mit grosser Wahrscheinlichkeit Polymerie oder Desmotropie die Erklärung für das Auftreten mehrerer Modifikationen bieten, abgesehen worden.

Die Typen, auf welche sich zur Zeit die zahlreichen Fälle von Stereoisomerie zurückführen lassen, können in folgender Weise klassifiziert werden:

I. Kohlenstoffisomerie.

Dieselbe ist begründet durch die Verschiedenheit

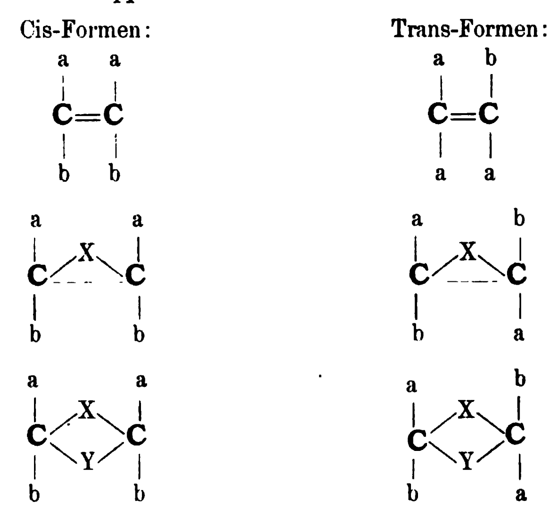
a) von vier das Kohlenstoffatom sättigenden Atomen oder Gruppen. Hierher gehört das asymmetrische Kohlenstoffatom



und seine Kombinationen, wobei die optische Aktivität mit zu berücksichtigen ist;

b) von zwei das Kohlenstoffatom sättigenden Atomen oder Gruppen.

In diesem Falle tritt Isomerie nur auf, wenn die Molekel mindestens zwei derartige Kohlenstoffatome enthält, gleichgiltig ob dieselben mit einander direkt doppelt, oder direkt nur einfach oder durch beliebige andere Gruppen verkettet sind:



Die Natur von X und Y scheint ohne Einfluss auf die Möglichkeit, in diesen Fällen Stereoisomere zu erhalten.

II. Stickstoffisomerie.

a) beim fünfwertigen Stickstoff sind die Typen:

N·a·a·a·b·c
N·a·a·b·c·d

vertreten. Die Konfigurationen können durch folgende Symbole veranschaulicht werden:

A) vier Atome in einer Ebene

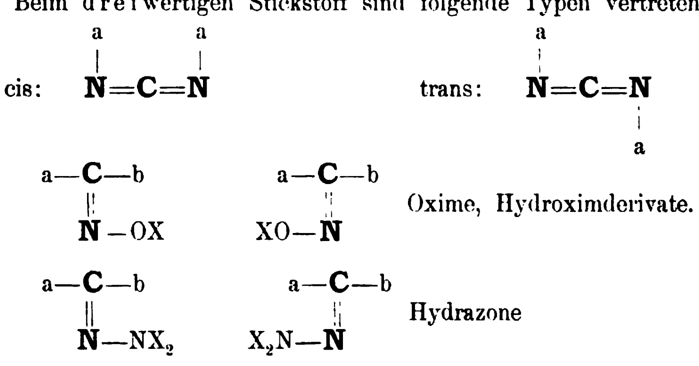
I. a—N—a (oben a, unten b c)   II. a—N—a (oben b, unten a c)   III. a—N—a (oben c, unten a b)

B) Drei Atome in einer Ebene:

a—N(a, c), oben a, unten b   b—N(a, a), oben a, unten c   a—N(a, a), oben b, unten c

Eine Entscheidung über die Zulässigkeit dieser Symbole ist zur Zeit nicht zu treffen. Auch hier ist eventuelle optische Aktivität zu berücksichtigen.

β) Beim d r e i wertigen Stickstoff sind folgende Typen vertreten:



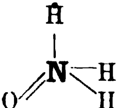
Gegen den Versuch, die S t e r e o i s o m e r i e der Oxime und ihrer Derivate auf den fünfwertigen Stickstoff im Sinne der Symbole

$$\begin{array}{ccc} & a-\mathbf{C}-b & \\ & \| & \\ O= & \mathbf{N} & -H \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & a-\mathbf{C}-b & \\ & \| & \\ H- & \mathbf{N} & =O \end{array}$$

zurückzuführen (*C. A. Bischoff*, Jahrbuch der Chemie 1891, p. 160), ist eingewendet worden (*A. Hantzsch*, B. XXV, 1700), dass die Existenz stereoisomerer «Sauerstoffäther» mit diesen Formeln unvereinbar sei. Dies ist nicht der Fall:

$$\begin{array}{ccc} & a-\mathbf{C}-b & \\ & \| & \\ O= & \mathbf{N} & -C_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & a-\mathbf{C}-b & \\ & \| & \\ C_2H_5- & \mathbf{N} & =O \end{array}$$

Denn, solange Gebilde des zuletzt gezeichneten Typus nicht dargestellt und als v e r s c h i e d e n von den Oximäthern erkannt worden sind, bleibt es zweifelhaft, ob in den erwähnten Aethern wirklich das Alkyl an den Sauerstoff gebunden ist. Die Abspaltung desselben kann ebenso gut vom Stickstoff erfolgen, wenn man das Symbol des Hydroxylamins in Betracht zieht:



Das an der Spitze der Pyramide befindliche Wasserstoffatom, räumlich verschieden von den an den Basisecken befindlichen, ist das

sogenannte α-Wasserstoffatom, welches die am meisten gebräuchliche Strukturformel des Hydroxylamins als Hydroxylwasserstoff erscheinen lässt:

$$HO-N\begin{matrix} /H \\ \backslash H \end{matrix}$$

Eine Entscheidung über diese divergenten Auffassungen wird erst zu erbringen sein, wenn die Versuche, auf physikalisch-chemischem Wege (Refraktionsaequivalent)[1]) die Verteilung der Stickstoffvalenzen in diesen Gebilden zu bestimmen, die nötige Sicherheit erreicht haben werden. Aus an anderer Stelle[2]) entwickelten Gründen sind für die Berichterstattung die am meisten gebräuchlichen Formulierungen von *Hantzsch* und *Werner* gewählt.

III. Kombination von Kohlenstoff- und Stickstoffisomerie.

Vorläufig nur im Falle des Coniins vertreten (vgl. o. p. 408).



IV. Eine beträchtliche Zahl von Verbindungen, die in mehreren Modifikationen auftreten, lässt sich nicht in die seither aufgeführten Klassen einreihen. Es ist bei besonders prägnanten Beispielen der Versuch gemacht worden, anzudeuten, wie auf Grund des Begriffes der «dynamischen Isomerie» sich verschiedene Konfigurationssymbole konstruieren lassen. Der «dynamischen Isomerie» liegt bekanntlich die Idee zu Grunde, dass die Natur der an den Kohlenstoff oder Stickstoff gebundenen Radikale die freien Schwingungen derselben unter Umständen so beeinträchtigen kann, dass in manchen Fällen die einzelnen Hauptschwingungsphasen entsprechenden Konfigurationen im Momente des Krystallisierens fixiert werden können. Da in diesem Sinne die «dynamische» Isomerie eng an die seither als «physikalische» bezeichnete angrenzt, so wurden in die Zusammenstellung auch die meist als physikalisch-isomer angesehenen Körper mit aufgenommen. Manche derselben, wie die Weinsäure, die Calciumcarbonate u. a. hat ja schon die Stereochemie teilweise in den Bereich ihrer Spekulationen gezogen.

Die Anordnung des Stoffes ist in der Weise vorgenommen worden, dass ohne Rücksicht auf die verschiedenartige Benennung der

---

[1]) *Ch. Trapesonzjanz*, B. XXVI, 1428.

[2]) Jahrbuch 1891, p. 160.

Substanzen jede derselben nach ihrer **empirischen** Formel leicht aufgesucht werden kann. Dadurch sind zwar Trennungen von solchen Gruppen, die in theoretischem oder genetischem Zusammenhang stehen, nötig gewesen, allein für ein zum Nachschlagen bestimmtes Handbuch erscheint diese Anordnung umsomehr geboten, als die klassifizierende Gruppierung der organischen Verbindungen ja ohnedies im *Beilstein*schen Handbuch durchgeführt ist und die nachfolgende Uebersicht als eine Ergänzung desselben angesehen werden möge. Aus diesem Grunde ist auch bei den Litteraturzitaten hauptsächlich das berücksichtigt worden, was naturgemäss im *Beilstein'*schen Werke zurücktreten musste: die theoretische Frage nach den Konfigurationen der einzelnen Modifikationen.

A. Kohlenwasserstoffe.

I. CnH2n+2.

1) C_7H_{16}: 3-Methylhexan, Methyläthylpropylmethan s. o. p. 180.

II. CnH2n.

1) C_4H_8: 2-Buten, 2-β-Butylen, Pseudobutylen, symm. Dimethyläthylen:

2. $C_{10}H_{20}$ Tetrahydropinen, s. o. p. 327.

```
CH3 - C - H          H - C - CH3
      ||                 ||
 H  - C - CH3        H - C - CH3
    trans                cis
```

Eine Modifikation: Sdp. +1°; erstarrt im Vacuum erst in einem Kältegemisch von Aceton und fester Kohlensäure.

Wislicenus (A. 250, 236) erteilt dem Körper die oben gezeichnete «cis»-Form (plansymmetrische Formel). *Faworsky* und *Debout* (J. r. G. XXII, 436; J. pr. [2] 42, 151) weisen nach, «dass *Wislicenus* und *Hölz*, von einer Mischung von Butylenen ausgehend, in allen Fällen keine geometrischen Isomeren, sondern gewöhnliche Mischungen in Händen hatten» (l. c. p. 155).

2) $C_{10}H_{22}$: 3,6-Dimethyloktan, Aktives Diamyl s. o. p. 181.

III. CnH2n—2.

1) C_6H_{10}: a) 1, 4-Hexadiën, Allylpropenyl:

$$\begin{array}{l} H-C-CH_3 \\ \quad \| \\ H-C-CH_2-CH=CH_2 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3-C-H \\ \qquad \| \\ \quad H-C-CH_2-CH=CH_2 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 64—66°; sp. G. 0,7176 bei 0°,
β) Sdp. 66—72°; sp. G. 0,7207 bei 0°.

Griner (A. ch. [6], 26), 335 weist auf die geometrische Isomerie hin. — *Merling* (A. 264, 347) hat ein Isodiallyl dargestellt, dem vielleicht auch eine der obigen Formeln zukommt.

b) 2, 4-Hexadiën, Dipropenyl:
$$\begin{array}{l} H-C-CH_3 \\ \quad \| \\ H-C-CH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad H-C-CH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 77—82°; sp. G. 0,7273 bis 0°.
β) Sdp. 82—88°; sp. G. 0,7390 bis 0°.

Erörterung der Konfigurationen: *Griner* (A. ch. [6] 26, 343.

c) α-Methylpentamethylen, s. o. p. 401.

2) $C_{10}H_{18}$. Campholen, s. o. p. 373.

3) $C_{15}H_{28}$. Tetrahydrocadinen, s. o. p. 348.

IV. CnH2n—4.

$C_{10}H_{16}$: a) Terpinolen, s. o. p. 344.
b) Terpinen, s. o. p. 343.
c) Camphen, s. o. p. 329.
d) Sylvestren, s. o. p. 340.
e) Phellandren, s. o. p. 342.
f) Fenchen, s. o. p. 331.
g) Isoterpen, s. o. p. 345.
h) Pinen, s. o. p. 324 ff.
i) Limonen, s. o. p. 332.

V. CnH2n—6.

1) C_7H_8. Tropiliden, s. o. p. 426.

2) $C_{11}H_{16}$. Phenylamyl, s. o. p. 181.

3) $C_{15}H_{24}$. Sesquiterpene: a) Cadinen, s. o. p. 347.
b) Caryophyllen, s. o. p. 348.
c) Cloven, s. o. p. 349.

VI. CnH2n—8.

$C_{13}H_{18}$. Methoäthylbutenylbenzen
Isopropylbutenylbenzol

$$\begin{array}{l} H—\mathbf{C}—C_2H_5 \quad CH_3 \\ \quad \| \qquad\qquad\quad | \\ H—\mathbf{C}—C_6H_4—CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen:

α) Sdp. 243—245°. sp. G. 0,8875; Dibromid: Fp. 77°,
β) Sdp. 234—235°. sp. G. 0,889; Dibromid: flüssig.
Perkin: J. 1877, 381; Soc. 35, 141. —

VII. CnH2n—16.

$C_{14}H_{12}$. Phenyläthenphenyl 1, 2; Stilben

$$\begin{array}{l} H—\mathbf{C}—C_6H_5 \\ \quad \| \qquad\qquad (?) \\ C_6H_5—\mathbf{C}—H \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 124°. Sdp. 306—307°.
Versuche, die Konfiguration aufzuklären: *Aronstein* und *Hollemann* (B. XXI, 2831).

VIII. CnH2n—22.

$C_{19}H_{16}$. Triphenylmethan

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5—C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen, beide rhombisch:

α) stabile: a:b:c = 0,5774:1:0,5958,
β) labile: a:b:c = 0,7888:1:0,6959 *Groth* (Z. Kr. 5, 478).

Lehmann (Z. Kr. 5, 472 und Molekularphysik I, 202) fand beim Erstarren des geschmolzenen Körpers ebenfalls zwei Modifikationen. Die labile Modifikation beginnt 10—20° niedriger zu schmelzen als die stabile.

IX. CnH2n—28.

$C_{23}H_{18}$. Diphenylnaphtylmethan

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5—C—C_6H_5 \\ | \\ C_{10}H_7 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) labile Fp. 134°.
β) stabile Fp. 149°.

Lehne (B. XIII, 359): α geht beim Umkrystallisieren oder Schmelzen in β über. — *Lehmann* (Z. Kr. 4, 611 und Molekularphysik I, 202): Direkte Umwandlung im festen Zustande konnte nicht beobachtet werden.

B. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Ein Atom Chlor enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n + 1 Cl.

$C_5H_{11}Cl$. 2-Methyl-1-Chlorbutan, Aktives Amylchlorid s. o. p. 180, 185.

$C_6H_{13}Cl$. Hexylchlorid, s. o. p. 186.

II. CnH2n − 1 Cl.

1) C_3H_5Cl. 3-Chlor-2-Propen, α-Chlorpropylen

```
H—C—CH3          H—C—CH3
  ||       und     ||
H—C—Cl          Cl—C—H
  cis              trans
```

Zwei Modifikationen: *α*) Sdp. 35—36°; *β*) Sdp. 33,2—33,5°. *α* = cis entsteht aus iso-*α*-*β*-dichlorbuttersaurem Natrium beim Kochen mit Wasser. *β* = trans entsteht aus *α*-*β*-Dichlorbuttersäure beim Kochen mit überschüssiger Sodalösung. Letztere Modifikation wird von alkoholischem Kali viel schneller in HCl und Allylen zerlegt als *α*. *Wislicenus* (A. 248, 298, 307; B. XX, 1008).

2) $C_{10}H_{19}Cl$. Menthylchlorid, s. o. p. 350.

III. CnH2n—3 Cl.

$C_{10}H_{17}Cl$ a) Bornylchlorid, s. o. p. 360,
b) Pinenhydrochlorid, s. o. p. 326, 328,
c) Camphenhydrochlorid, s. o. p. 330, 331,
d) Limonenmonochlorhydrat, s. o. p. 333, 336.

IV. CnH2n − 5 Cl.

$C_{15}H_{25}Cl$. Caryophyllenhydrochlorid, s. o. p. 348.

V. $C_nH_{2n-17}Cl$.

1) $C_{14}H_{11}Cl$.

Phenylchloräthenphenyl 1,2, Chlorstilben

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ C_6H_5-C-H \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 54°; β) ölig: *Sudborough* (B. XXV, 2237). — β geht beim Erhitzen unter Rückfluss in α über.

2) $C_{15}H_{13}Cl$.

1-Phenyl-1-chlorpropen-2-phenyl, Methylchlorstilben

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ CH_3-C-C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5-C-Cl \\ \| \\ C_6H_5-C-CH_3 \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 117—118°; β) ölig: *Sudborough* (B. XXV, 2237). β geht beim Destillieren bezw. beim Kochen unter Rückfluss in α über. Polymerie scheint nach den naheliegenden Siedepunkten (α:311°; β:316°) und nach der Dampfdichtebestimmung ausgeschlossen.

2. Zwei Atome Chlor enthaltende Verbindungen.

I. $C_nH_{2n-2}Cl_2$.

1) $C_3H_4Cl_2$.

2, 3-Dichlorpropen Allylendichlorid

$$\begin{matrix} H-C-Cl \\ \| \\ Cl-C-CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-Cl \\ \| \\ CH_3-C-Cl \end{matrix}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Sdp. 75° aus Chloracetol; β) Sdp. 78° aus Butylchloral oder trichlorbuttersaurem Silber. Ob Identität oder Isomerie vorliegt, ist noch nicht aufgeklärt: *Beilstein*, III. Aufl., I, 160.

2) $C_{10}H_{18}Cl_2$ a) Sylvestrendihydrochlorid, s. o. p. 341,
b) Dipentendihydrochlorid, s. o. p. 339.

II. $C_nH_{2n-4}Cl_2$.

$C_{15}H_{26}Cl_2$. Cadinendihydrochlorid, s. o. p. 348.

III. $C_nH_{2n-8}Cl_2$.

$C_6H_4Cl_2$.

1, 4-Dichlorbenzen p-Dichlorbenzol

$$\begin{matrix} & H\;\;H & \\ & C-C & \\ ClC\langle & & \rangle CCl \\ & C-C & \\ & H\;\;H & \end{matrix}$$

Lehmann (Z. Kr. 18, 467) erhielt beim Abkühlen des Schmelzflusses

eine labile, etwas niedriger schmelzende Modifikation, welche isomorph ist mit der gewöhnlichen M. des Dibrombenzols.

IV. CnH2n—16 Cl2.

$C_{14}H_{12}Cl_2$.

1-Phenyl-1,2-dichloräthen-2-phenyl. Stilbenchlorid

$$\begin{matrix} Cl & & Cl & & H \\ | & & | & & | \\ H-C-C_6H_5 & & H-C-C_6H_5 & & Cl-C-C_6H_5 \\ | & & | & + & | \\ H-C-C_6H_5 & & Cl-C-C_6H_5 & & H-C-C_6H_5 \\ | & & | & & | \\ Cl & & H & & Cl \end{matrix}$$

Anti = cis   Para = R + L = trans

Drei Modifikationen: *α)* Fp. 191—193°; *β)* Fp. 93—94°; *γ)* Fp. 86—89° (ungefähr). *Lehmann* (Molekularphysik, I, 206): Die *α*-Modifikation ist die beständigere. Vergleiche ferner *Willgerodt*, J. pr. [2] 41, 299.

V. CnH2n—18 Cl2.

$C_{14}H_{10}Cl_2$.

1,2-Diphenyl 1,2-dichloräthen, Tolandichlorid

$$\begin{matrix} Cl-C-C_6H_5 & & Cl-C-C_6H_5 \\ \| & \text{und} & \| \\ Cl-C-C_6H_5 & & C_6H_5-C-Cl \end{matrix}$$

cis=plansymm.   trans=axialsymm.

Zwei Modifikationen: *α* = cis: Fp. 143°; *β* = trans: Fp. 63°. Beide gehen bei der Destillation ineinander über.

Wislicenus (1887) begründete die obigen Konfigurationen. — *Blank* (A. 228, 18) wies nach, dass es sich nicht um Polymerie handelt und bestätigte die Richtigkeit der Auffassung von *Wislicenus*. — *Michael* (J. pr. [2] 38, 19) verwirft die Ansicht von *Wislicenus*. — *Eiloart* (Am. 12, 231) rektifiziert die Angaben *Blank*'s über den quantitativen Verlauf der gegenseitigen Umlagerung. Durch Zinkstaub wird *α* rascher reduziert als *β*. — *Wislicenus* (1890) bestimmte den Einfluss der Zeit und der Temperatur auf die Umlagerung.

3. Vier Atome Chlor enthaltende Verbindungen.

CnH2n—20 Cl4.

$C_{14}H_8Cl_4$.

Di-o-chlortolandichloride:

$$\begin{matrix} C_6H_4Cl-C-Cl & & C_6H_4Cl-C-Cl \\ \| & & \| \\ C_6H_4Cl-C-Cl & & Cl-C-C_6H_4Cl \end{matrix}$$

cis   trans

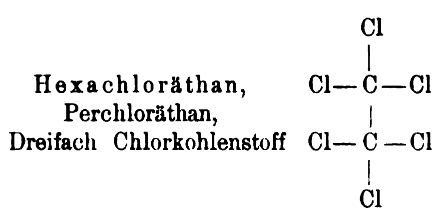
Zwei Modifikationen: *α)* = plansymmetrisch = cis: Fp. 172°; *β)* — zentrischsymmetrisch = trans: Fp. 129°. *Fox*, B. XXVI, 655.

4. Sechs Atome Chlor enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—4 Cl6.

1) C_2Cl_6.

Hexachloräthan,
Perchloräthan,
Dreifach Chlorkohlenstoff



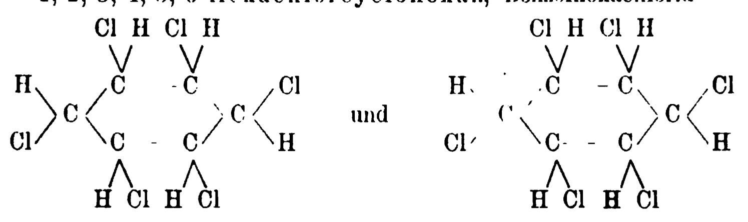
Drei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) reguläre; β) asymmetrische; γ) rhombische Krystalle (*Lehmann*, Z. Kr. 6, 580, Molekularphysik I, 178). Aus Terpentinöl oder Anilin krystallisiert bei höchster Temperatur α, welches bei Abkühlung erst in β und dann in γ übergeht. Die Umwandlungen finden auch rückwärts statt. — *Muthmann* (Z. Kr. 15, 78) weist darauf hin, dass diese Umwandlungen analog sind denen der beiden asymmetrischen Modifikationen des Dioxyterephtalsäureesters und will nicht «Desmotropie» sondern «Polymerie» als die wahrscheinlichste Erklärung der Polymorphie gelten lassen.

2) $C_6H_8Cl_6$ Hexachlorhexan, s. o. p. 274.

II. CnH2n—6 Cl6.

$C_6H_6Cl_6$.

1, 2, 3, 4, 5, 6 Hexachlorcyclohexan, Benzolhexachlorid



Zwei Modifikationen: α) Fp. 157°; β) Fp. 310° (unter Sublimieren).

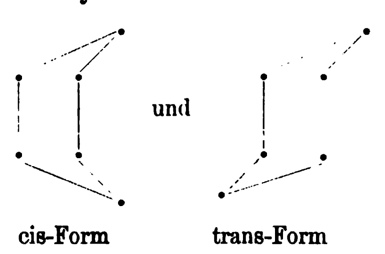
Friedel (Bl. [3] 5, 130) erklärt die Isomerie nach der *v. Baeyer*schen Vorstellung über cis- und trans-Verbindungen: α = trans mit vier Chloratomen auf einer Seite des Ringes, β = cis mit allen Chloratomen auf derselben Seite des Ringes.

Mathews (Soc. 59, 165) zog zur Erklärung der Isomerie Anfangs die Dreiwertigkeit des Chlors herbei, schloss sich aber später (l. c. 61, 103) der *Sachse*'schen Auffassung an. Die von *Sachse* (B. XXIII, 1363 und Z. Ph. Ch. X, 203) erörterte Konfiguration der Hexahydromellit-

säure kann ebenfalls zur Erklärung des vorliegenden Falles herangezogen werden. Sowohl diese als die *v. Baeyer*'sche Anschauung verlangen die Existenz von mehr als zwei Isomeren.

Die Auffassung der Isomerie im Sinne der «dynamischen» führt zu folgenden Symbolen, bei welchen die ursprünglichen Winkel der Kohlenstoffvalenzen die gleichen wie im regulären Tetraëder sind.

Cyclohexanskelett:



cis-Form trans-Form

Ohne Bindungswechsel kann die eine Form in die andere übergeführt werden. Die Grösse des sich diesem Uebergang entgegenstellenden Widerstandes wird von der Natur der angelagerten Atome abhängen, so dass nur ein Hexamethylen, dagegen zwei Hexachlor-, zwei Hexacarboxyderivate existieren.

5. Sieben Atome Chlor enthaltende Verbindungen.

CnH2n—7 **Cl**7.

$C_6H_5Cl_7$.

Heptachlorcyclohexan,
Monochlorbenzolhexachlorid

```
      H Cl H Cl
      \/   \/
H     C----C     Cl
 \   /      \   /
  >C<        >C<
 /   \      /   \
Cl    C----C     Cl
      /\   /\
      H Cl H Cl
```

Zwei Modifikationen: α) Fp. 146°; β) Fp. 260°.

Mathews (Soc. 61, 103) schliesst sich zur Erklärung der Isomerie der Auffassung von *Sachse* (s. d. vor. Vb.) an und hält es für möglich, dass die α-M. entsprechend der *Sachse*'schen Hypothese ein Gemisch zweier Isomeren ist.

C. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Ein Atom Brom enthaltende Verbindungen.

I. $C_nH_{2n+1}Br$.

$C_5H_{11}Br$.
Aktives Amylbromid, s. o. p. 180.

II. $C_nH_{2n-1}Br$.

1) C_3H_5Br.

3-Brom-2-Propen, Iso-α-Brompropylen

$$\begin{array}{c} CH_3-\mathbf{C}-H \\ \| \\ H-\mathbf{C}-Br \\ \text{trans} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| \\ H-\mathbf{C}-Br \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans Sdp. 59,5—60°; β) cis Sdp. 63—64°. *Langbein* (A. 248, 325): Die cis-Verbindung wird von alkoholischem Kali viel schwerer in HBr und Allylen zerlegt als die trans-Verbindung. — *Fittig* (A. 259, 21 und 37) kritisierte die Erklärungen von *Wislicenus* (A. 248, 322).

2) C_4H_7Br.

2-Brom-2-Buten Monobrompseudobutylen

$$\begin{array}{c} CH_3-\mathbf{C}-H \\ \| \\ Br-\mathbf{C}-CH_3 \\ \text{trans} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3-\mathbf{C}-H \\ \| \\ CH_3-\mathbf{C}-Br \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans Sdp. 87—88°; β) cis Sdp. 83—84°. *Wislicenus* (A. 250, 252): Trans ist durch Alkali schwer veränderlich; cis wird durch Alkali in Crotonylen verwandelt. *Favorsky* und *Debout* (J. pr. [2] 42, 153) weisen nach, dass das von *Wislicenus* benützte Ausgangsmaterial eine Mischung von Butylenen war. *Fittig* (A. 259, 28) kritisiert die Erklärungen von *Wislicenus*.

III. $C_nH_{2n-3}Br$.

$C_{10}H_{17}Br$ a) Bornylbromid, s. o. p. 360,
b) Pinenhydrobromid, s. o. p. 326.

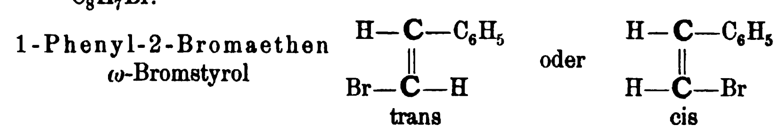
IV. CnH2n—5 Br.

$C_{15}H_{25}Br$. Caryophyllenhydrobromid, s. o. p. 348.

V. CnH2n—9 Br.

C_8H_7Br.

1-Phenyl-2-Bromaethen
ω-Bromstyrol



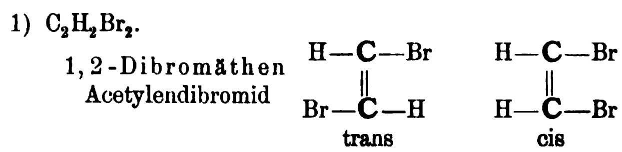
Eine (?) Modifikation: Schweres Oel, zersetzt sich bei der Destillation. Vielleicht entspricht die sog. α-Modifikation (Fp. + 7°; Sdp. 150—160° bei 75 mm) der beständigen cis-Konfiguration. — Litteratur: *Beilstein,* II. Aufl. II, 124.

2. Zwei Atome Brom enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—2 Br2.

1) $C_2H_2Br_2$.

1,2-Dibromäthen
Acetylendibromid



Zwei (?) Modifikationen: cis (?) Sdp. 110° (aus Acetylen); trans ist vielleicht die seither als α-Acetylenbromid (Sdp. 91—92°) bezeichnete Verbindung. Diese soll mit Sauerstoff (*Demole,* B. XI, 316) Bromacetylbromid: $CH_2Br{\cdot}CO{\cdot}Br$ geben, wonach es noch nicht als bewiesen angesehen werden kann, dass die beiden Bromatome an einem Kohlenstoff sitzen: $CH_2:CBr_2$.

2) $C_4H_6Br_2$.

2-Brom-2-Buten
Crotonylen- und Iso-
crotonylendibromid

trans	cis
CH_3—C—Br	CH_3—C—Br
‖	‖
Br—C—CH_3	CH_3—C—Br

Zwei Modifikationen: α) = trans = iso, Sdp. 149—150°, giebt Brom an Zink leichter ab als β) = cis = Crotonylendibromür), Sdp. 146—147°. *Wislicenus* (A. 250, 238). Ebenda die Umwandlung von β in α mittelst des Tetrabromids. Kritik dieser Versuche: *Faworsky* und *Debout,* J. pr. [2] 42, 150.

3) $C_6H_{10}Br_2$.

1, 4-Dibromcyclohexan, p-Dibromhexamethylen

$$\underset{\text{trans}}{\overset{H_2\ H_2}{\underset{H_2\ H_2}{{}^{H}_{Br}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C-C\\C-C\end{matrix}\!>\!C\!<\!{}^{Br}_{H}}}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{cis}}{\overset{H_2\ H_2}{\underset{H_2\ H_2}{{}^{H}_{Br}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C-C\\C-C\end{matrix}\!>\!C\!<\!{}^{H}_{Br}}}}$$

Zwei Modifikationen: α) trans Fp. 113—114°, β) ölig. *v. Baeyer,* B. XXV, 1841.

4) $C_{10}H_{18}Br_2$ Sylvestrendihydrobromid, s. o. p. 341.

II. CnH2n—4 Br2.

1) $C_{10}H_{16}Br_2$ Pinendibromid, s. o. p. 326.
2) $C_{15}H_{26}Br_2$ Cadinendihydrobromid, s. o. p. 348.

III. CnH2n—8 Br2.

$C_9H_{10}Br_2$.

Dibrompropylbenzen

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ Br-C-CH_3 \\ | \\ H-C-C_6H_5 \\ | \\ Br \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 66,5°; β) flüssig. Dieselben wurden seither als strukturisomer angesehen. Es bleibt aufzuklären, ob die Isomerie nicht auf das Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. Litteratur: *Beilstein,* II, Aufl. II, 50.

IV. CnH2n—18 Br2.

$C_{14}H_{10}Br_2$.

Tolandibromid

$$\underset{\text{trans}}{\begin{array}{c} C_6H_5-C-Br \\ \| \\ Br-C-C_6H_5 \end{array}} \qquad \underset{\text{cis}}{\begin{array}{c} C_6H_5-C-Br \\ \| \\ C_6H_5-C-Br \end{array}}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) cis Fp. 200—205°; β) trans Fp. 68,5°. *Wislicenus* 1887 entwickelt die Gründe für die obigen Konfigurationen. *Auwers* und *V. Meyer* (B. XXI, 3513) erkennen die Konfigurationen als richtig an, bestreiten aber ebenso wie *Michael* (J. pr. [2] 38, 34) die von *Wislicenus* gegebene Deutung der Bildung der Körper.

Wislicenus (1890, 15) verfolgte die reziproke Umwandlung quantitativ mit Berücksichtigung der Zeit und der Temperaturhöhe.

V. CnH2n—18Br2.

$C_{13}H_8Br_2$.

Dibromfluoren.

Vier (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) flüssig, β) gewöhnlich stabil, γ) nadelförmig gelb, δ) nadelförmig weiss. γ und δ stehen im Verhältnis der Monotropie. *Lehmann* (Molekularphysik I, 206). —

3. Vier Atome Brom enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—2Br4.

1) CBr_4.

Tetrabrommethan.

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen, die ineinander übergeführt werden können (*Lehmann*, Molekularphysik I, 179). Die Spekulationen über den Einfluss der räumlichen Anordnung der Atome auf die Krystallform (*Wislicenus*, 1889, 78) sind danach nicht durchführbar; vgl. *Le Bel*, Bl. [3] 3, 788—796. Vergl. o. p. 76 und 98.

2) $C_4H_6Br_4$.

a) 1, 2, 3, 4-Tetrabrombutan
Pyrrolylen- oder Erythrentetrabromid

$$BrCH_2-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large Br}{|}}{C}}-\overset{\overset{\large H}{|}}{\underset{\underset{\large Br}{|}}{C}}-CH_2Br$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 118—119° monoklin; β) Fp. 39—40° rhombisch.

Ausser der in *Beilstein*'s Handbuch, III. Aufl. I, 175 aufgeführten Litteratur s. *Ciamician* und *Anderlini*, B. XXII, 2497; *Panebianco*, Z. Kr. 13, 296; 14, 583.

b) 2, 3-Tetrabrombutan
Dimethylacetylentetrabromid

$$CH_3-\overset{\overset{\large Br}{|}}{\underset{\underset{\large Br}{|}}{C}}-\overset{\overset{\large Br}{|}}{\underset{\underset{\large Br}{|}}{C}}-CH_3$$

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: Fp. 230°; α) tetragonal; β) rhombisch. *Favorsky* (J. pr. [2] 42, 145).

3) $C_5H_8Br_4$.

1, 2, 4, 5-Tetrabrompentan (?)
Piperylentetrabromid

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ BrCH_2 & — & C & —CH_2— & C & — & CH_2Br\ (?) \\ & & | & & | & & \\ & & Br & & Br & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Blättchen, Fp. 114,9°; *β*) flüssig, Sdp. 115—118° bei 4 mm (B. XXII, 2500).

4) $C_6H_{10}Br_4$.

a) 1, 2, 4, 5-Tetrabromhexan
Allylpropenyltetrabromid

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & C & —CH_2— & C & — & CH_2Br \\ & & | & & | & & | & & \\ & & Br & & Br & & Br & & \end{array}$$

Drei (?) Modifikationen: *α*) Fp. 63—64°; *β*) flüssig (bei 50°) *Griner* (A. ch. [6] 26, 336). *γ*) Fp. 160—162°. *Merling* (A. 264, 345). Die Konstitution der letzten Verbindung ist nicht aufgeklärt.

b) 1, 2, 5, 6-Tetrabromhexan
Diallyltetrabromid

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & | & & | & & \\ Br & — & C & —CH_2—CH_2— & C & — & Br \\ & & | & & | & & \\ & & CH_2Br & & CH_2Br & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 64—65°; 63°; *β*) Fp. 54—65°; flüssig (?). *Griner* (A. ch. [6] 26, 328). Vergl. B. XXII, 2500.

c) 2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan
Dipropenyltetrabromid

$$\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ CH_3 & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH_3 \\ & & | & & | & & | & & | & & \\ & & Br & & Br & & Br & & Br & & \end{array}$$

Drei Modifikationen: *α*) Fp. 182—183°; *β*) Fp. 95—97°; *γ*) Fp. 64—65°; alle Drei geben denselben Kohlenwasserstoff:

$$CH_3 \cdot CH:CH—CH:CH \cdot CH_3.$$

Griner (A. ch. [6] 26. 343).

II. **CnH2n—4 Br4.**

$C_{10}H_{16}Br_4$.

a) Limonentetrabromid. Zwei physikalisch-isomere Modifikationen, *Lehmann,* Molekularphysik I, 213, s. o. p. 333.

b) Dipententetrabromid, s. o. p. 339.

c) Terpinolentetrabromid, s. o. p. 345.

d) Sylvestrentetrabromid, s. o. p. 341.

D. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe.

1. Ein Atom Jod enthaltende Verbindungen.

I. **CnH2n+1 J.**

1) $C_5H_{11}J$ Jodamyl, s. o. p. 180, 185.

2) $C_6H_{13}J$ Hexyljodid, s. o. p. 186.

II. **CnH2n—5 J.**

$C_{15}H_{25}J$ Caryophyllenhydrojodid, s. o. p. 348.

2. Zwei Atome Jod enthaltende Verbindungen.

I. **CnH2nJ2.**

$C_6H_{12}J_2$.

2, 5-Dijodhexan
Diallyldihydrojodid

```
        H           H
        |           |
CH3—C—CH2—CH2—C—CH3
        |           |
        J           J
```

Zwei Modifikationen α) Fp. 44° Sdp. 133—134,5° bei 15 mm; β) bei —60° flüssig Sdp. 132—133° bei 15 mm, *Griner* (A. ch. [6] 26, 330).

II. **CnH2n—2 J2.**

1) $C_2H_2J_2$.

1, 2-Dijodäthen

```
H—C—J          H—C—J
   ||     und     ||
J—C—H          H—C—J
 trans          cis
```

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 73°, β) flüssig (*Wislicenus* 1887,

27) vgl. *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXI, 786; *Keiser,* Am. 12, 99; *Paternò* und *Peratoner* (G. XX, 670) zeigen, dass die sogen. flüssige Modifikation eine andere Zusammensetzung hat ($C_4H_8J_2O_2$).

2) $C_{10}H_{18}J_2$ Dipentendihydrojodid, s. o. p. 339.

III. CnH2n—4 J2.

$C_{15}H_{26}J_2$ Cadinendihydrojodid, s. o. p. 348.

IV. CnH2n—10 J2.

$C_8H_6J_2$.

Phenyljodacetylen,

```
C6H5—C—J          C6H5—C—J
     ||       und      ||
   J—C—H             H—C—J
   trans              cis
```

Peratoner (G. XX, (2), 65) versuchte die beiden Isomeren darzustellen, erhielt aber nur eine Modifikation: Fp. 76°.

3. Jod und Chlor enthaltende Verbindung.

CnH2n—2Cl J.

C_3H_4ClJ.

3-Chlor, 1-Jod, 2-Propen
β-Chlorallyljodid

```
    H—C—Cl          H—C—Cl
      ||      und     ||
 JCH2—C—H           H—C—CH2J
    trans             cis
```

Ob die aus β-Epidichlorhydrin und aus Allylidenchlorid entstehenden Verbindungen identisch oder isomer sind, ist nicht aufgeklärt (*Rombourgh,* B. I, 237).

E. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

1. Ein Atom Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2O.

1) $C_4H_{10}O$. Butanol-2, sek. Butylalkohol, Methyläthylcarbinol: s. o. p. 179.

2) $C_5H_{12}O$. Amylalkohole, s. o. p. 179, 184, 185.
3) $C_6H_{14}O$. a) Hexylalkohole, s. o. p. 186.
b) Methylamyläther, s. o. p. 181.
4) $C_9H_{20}O$. Isobutylamyläther, s. o. p. 181.
5) $C_{10}H_{22}O$. Amyläther, s. o. p. 181.

II. CnH2nO.

1) C_3H_6O. Propylenoxyd, s. o. p. 188.
2) $C_5H_{10}O$. Amylaldehyd, Valeraldehyd, s. o. p. 183.
3) $C_6H_{12}O$. Ameisensäureamylester, s. o. p. 182.
4) $C_7H_{14}O$. Essigsäureamylester, s. o. p. 182.
5) $C_8H_{16}O$. a) Propionsäureamylester, s. o. p. 182.
b) Aethylamyläther, s. o. p. 181.
6) $C_9H_{18}O$. Buttersäureamylester, s. o. p. 182.
7) $C_{10}H_{20}O$. Menthol, s. o. p. 349.
8) $C_{12}H_{24}O$. Menthyläthyläther, s. o. p. 350.

III. CnH2n—2O.

1) $C_{10}H_{18}O$. a) Menthen, s. o. p. 346.
b) Campher, s. o. p. 370.
c) Borneol, s. o. p. 360.
d) i-Camphole, s. o. p. 366.
e) Fenchylalkohol, s. o. p. 398.
f) Menthon, s. o. p. 352.
g) Terpineol, s. o. p. 355.
h) Terpilenole (Terpenhydrat), s. o. p. 335.
i) Cineol, Eucalyptol, Cajeputol, s. o. p. 356.
2) $C_{11}H_{20}O$. Bornylmethyläther, s. o. p. 360.
3) $C_{12}H_{22}O$. a) Bornyläthyläther, s. o. p. 360.
b) Aethylborneol, s. o. p. 361.

IV. CnH2n—4O.

1) $C_{10}H_{16}O$. a) Pinol, s. o. p. 367.
b) Pulegon, s. o. p. 400.
c) Fenchon, s. o. p. 396.
2) $C_{11}H_{18}O$. Methylcampher, s. o. p. 379.

V. CnH2n—6O.

1) $C_{10}H_{14}O$. Carvol, Carvacrol, s. o. p. 402.
2) $C_{12}H_{18}O$. Amylbenzyläther, s. o. p. 181.
3) $C_{13}H_{20}O$. Aethylcampher, s. o. p. 379.

VI. CnH2n—8O.

$C_{10}H_{12}O$.
p-Allyl-phenol-methyläther, Anethol, Anisstearopten

$$\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ CH_3O\cdot C_6H_4-C-H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3-C-H \\ \| \\ CH_3O\cdot C_6H_4-C-H \end{matrix}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Blätter, Fp. 21,1°; Sdp. 232°; β) flüssig,

Sdp. 232°. Ausser diesen sind mehrere polymere Modifikationen bekannt. Litteratur: *Beilstein,* Handb. II. Aufl. II, 550.

VII. CnH2n—12 O.

$C_{17}H_{22}O$ a) Benzylcampher, s. o. p. 380 ff.
b) Benzylborneol, s. o. p. 361 ff.

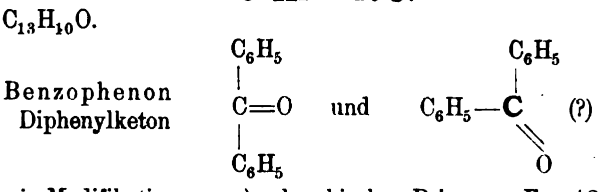
VIII. CnH2n—14 O.

$C_{17}H_{20}O$ Benzalcampher, s. o. p. 380 ff.

IX. CnH2n—16 O.

1) $C_{13}H_{10}O$.

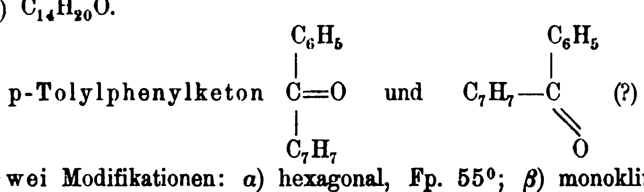
Benzophenon
Diphenylketon



Zwei Modifikationen: *α*) rhombische Prismen, Fp. 48—48,5°; *β*) monokline (?) Krystalle, Fp. 26—26,5°. *β* geht beim Stehen oder beim Berühren mit *α* in dieses über. *Zincke* (A. 159, 377). *α* geht beim anhaltenden Kochen in *β* über. *Auwers* und *V. Meyer* (B. XXII, 550). Versuch, die Isomerie als dynamische im Sinne obiger Formeln zu erklären: *Bischoff* (Jb. 1891, 128). Molekulargewichtsbestimmung und Wärmetönung der Uebergänge: *Tanatar* (J. r. G. XXIV, 621).

2) $C_{14}H_{20}O$.

p-Tolylphenylketon



Zwei Modifikationen: *α*) hexagonal, Fp. 55°; *β*) monoklin, Fp. 59—60°.

α geschmolzen und mit *β* berührt geht in *β* über. — *β* geschmolzen und mit *α* berührt bleibt beständig. *Bodewig* und *Zincke* (P. 158, 232).

X. CnH2n—28 O.

$C_{24}H_{20}O$.

3, 4, 5-Triphenyl-Δ_2-Keto-R-hexen

```
H  C6H5   H
|  |      |
C==C------C--C6H5
|         |
C--C------C--C6H5
O  H2     |
          H
```

Zwei Modifikationen: *α*) hexagonal, Fp. 138°; *β*) Fp. 180°.

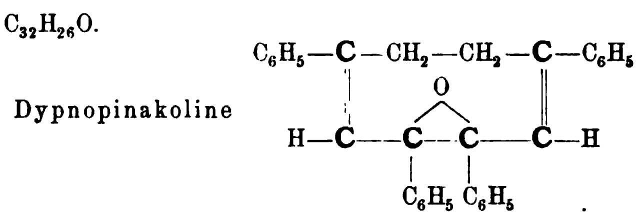
29

Knoevenagel (B. XXVI, 1088) hält es für wahrscheinlicher, dass nicht Stereoisomerie vorliegt, sondern verschiedene Lage der Doppelbindung.

XI. CnH2n—38 O.

$C_{32}H_{26}O$.

Dypnopinakoline



Vier Modifikationen: α) Fp. 133,5—134°; β) Fp. 140,5—141°; γ) Fp. 177°; δ) Fp. 205°. α geht mit PCl_3 in β über; γ und δ gehen mit HCl dil. in β über. *Delacre* (Acad. r. de Belgique [3] 22, 470).

2. Zwei Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O2.

1) $C_3H_8O_2$. Propylenglycol, s. o. p. 188.
2) $C_8H_{18}O_2$.

3, 4-Dimethyl-Hexan 3-4-diol, Dimethylpinakon

CH_3 | C_2H_5—C—OH | C_2H_5—C—OH | CH_3

Zwei Modifikationen: α) Fp. 49,5°; β) flüssig, Sdp. 200—205°. *Zelinsky, Krapiwin* (J. r. G. XXIV, 24). Konfiguration für die Isomerie siehe $C_7H_{12}O_4$, sub d.

II. CnH2nO2.

1) $C_4H_8O_2$.

a) Butanolon 2,3. Dimethylketol

H | CH_3—C—O—H | CO—CH_3

Drei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) flüssig, Sdp. 141—142°; β) Fp. 127—128°; γ) Fp. 96—98°. Alle drei inaktiv. Uebergänge s. *Pechmann* und *Dahl*, B. XXIII, 2425.

b) Oxybuttersäure, s. o. p. 194.

2) $C_5H_{10}O_2$.

2-Methylbutansäure, Valeriansäure, s. o. p. 183.

3) $C_6H_{12}O_2$.

a) 1,4-Cyclohexandiol, p-Dioxyhexamethylen, Chinit.

```
        H2 H2                         H2 H2
HO\    /C—C\    /H        H\    /C—C\    /H
   >C<      >C<     und      >C<      >C<
H/     \C—C/    \OH       HO/    \C—C/    \OH
        H2 H2                         H2 H2
        trans                          cis
```

Zwei Modifikationen: α) trans Fp. 142—144°; β) cis Fp. 89—90°. *Baeyer,* B. XXV, 1038, 1841); vgl. *Hübner* und *Müller,* A. 159, 186; *Claus,* B. X, 556; *Bigot,* A. ch. (6) 22, 439.

b) Capronsäuren, s. o. p. 186, 187.
c) Valeriansäuremethylester, s. o. p. 184.

4) $C_7H_{14}O_2$. Valeriansäureäthylester, s. o. p. 184.
5) $C_8H_{16}O_2$. Valeriansäurepropylester, s. o. p. 184.
6) $C_9H_{18}O_2$. Valeriansäurebutylester, s. o. p. 184.
7) $C_{10}H_{20}O_2$. a) Valeriansäureamylester, s. o. p. 184.
b) Terpin, s. o. p. 354.
8) $C_{12}H_{24}O_2$. a) Capronsäurehexylester, s. o. p. 187.
b) Naphtolcampher, s. o. p. 381.

III. CnH2n—2 O2.

1) $C_4H_6O_2$.

```
2-Butensäure      CH3—C—H                H—C—CH3
Crotonsäure,          ||         und        ||
Isocrotonsäure     H—C—COOH              H—C—COOH
                    trans                  cis
```

Zwei Modifikationen: α = cis: Fp. 72°; Sdp. 180—181°; 185°; 189°; 183,5°; K = 0,00204 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 241). β = trans = Iso: bei —15° flüssig. Sdp. 171,9° (?). — K = 0,00360 (*Ostwald,* ib.)

van't Hoff-Herrmann (1877, 22) begründen die obigen Formeln. — *Wunderlich* (1886, 517) betont den Uebergang von β in α als Grund für die obigen Formeln. — *Wislicenus* (1887, 41) erklärt die beiden Crotonsäuren für strukturidentisch und fasst den Uebergang so auf, dass Methyl und Wasserstoff die Plätze wechseln (p. 55). — *van't Hoff* (1887, 76) führt als weitern Beweis der Strukturidentität

der beiden Säuren ihre Verschiedenheit von der Vinylessigsäure ($CH_2:CH \cdot CH_2 \cdot COOH$) an. — *Michael* (J. pr. [2] 38, 14) weist darauf hin, dass beim Uebergang von trans zu cis in der Hitze eine Umkehrung der naturgemässen Verwandtschaften stattfinde. — *Wislicenus* (A. 248, 281) begründet die obigen Formeln weiter durch das Verhalten der Chlorcrotonsäuren und durch die Beziehungen der Crotonsäuren zur Tetrolsäure. — *Aronstein* und *Holleman* (B. XXII, 1183) erbringen durch Ueberführung der Tetrolsäure in cis-Crotonsäure den direkten Beweis für die Richtigkeit der Konfiguration. — *Michael* (J. pr. [2] 40, 43) kritisiert die Ansichten von *Wislicenus*. — *Melikoff* und *Petrenko-Kritschenko* (A. 266, 378) halten die aus der Isocrotonsäure entstehenden Chloroxybuttersäuren für geometrische Isomere und sehen in ihren Versuchen einen nicht überflüssigen Beweis für die Strukturidentität der beiden Crotonsäuren. — *Michael* (J. pr. [2] 46, 236) sucht die Allo-(Iso)-Crotonsäure reiner als bisher darzustellen (Sdp. 80—82° bei 22 mm). — *Ostwald* (Ph. Ch. III, 241 u. f.) erklärt die Isocrotonsäure auf Grund der Abnahme der Konstanten bei der Bestimmung des Leitvermögens für ein Gemenge. — *J. A. Wislicenus* (Diss. 1892, 9) stellte viele Versuche an, um die Isocrotonsäure rein zu isolieren, die ihm aber nur mit einiger Wahrscheinlichkeit das Ergebnis lieferten, dass diese Säure eine flüssige Molekularverbindung der beiden geometrisch-isomeren Modifikationen ist, welche infolge der grossen Unbeständigkeit der unbekannten wahren Isocrotonsäure dem Gleichgewichtszustand entspricht, zu dem man bisher im besten Falle bei den Isolierungsversuchen gelangt ist. Vgl. die übrige Litteratur bei den Chlor- und Bromderivaten der Croton- und Buttersäure.

2) $C_5H_8O_2$.

2-Methyl-2-Butensäure
Methylcrotonsäure
Tiglin- und Angelicasäure

$$\begin{array}{c} H—\mathbf{C}—CH_3 \\ \| \\ CH_3—\mathbf{C}—COOH \\ \text{trans} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3—\mathbf{C}—H \\ \| \\ CH_3—\mathbf{C}—COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Tiglinsäure: Fp. 64,5°; Sdp. 198,5°. K = 0,000957 (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 243). β) cis = Angelicasäure: Fp. 45—45,5°; Sdp. 185°. K = 0,00501 (*Ostwald*, ib.)

Vollständige Litteraturübersicht bis 1892: *H. Talbot* (Technology Quarterly Vol. V. Nrs. 1 und 2, April und Juni 1892, p. 89); s. a. dessen Dissertation (Leipzig, 1889). — *Wunderlich* (1886, 17) stellt die Säuren den Crotonsäuren in Bezug auf Konfiguration an die Seite. — *Wislicenus* (1887, 45, 55) sieht eine Stütze für die Analogie dieser Säuren mit den Crotonsäuren in dem Umstande, dass die Angelicasäure bei 40stündigem Kochen vollkommen in Tiglinsäure übergeführt wird. — *van't Hoff* (1887, 77) begründet die Strukturidentität damit, dass

beide Säuren bei der Reduktion dieselbe Methyläthylessigsäure geben, dass aus beiden beim Behandeln mit Kali Essigsäure und Propionsäure entsteht, dass aus beiden durch Permanganat Aldehyd oder Kohlensäure erzeugt wird und dass in der Hitze der erwähnte Uebergang stattfindet. — *Wislicenus* (A. 250, 230, 253) begründet die oben gezeichneten Konfigurationen damit, dass die Bromadditionsprodukte (s. d.) als verschiedene Körper erkannt wurden und durch Abspaltung von Kohlensäure und Brommetall beim Erhitzen ihrer Salzlösungen verschiedene Monobrompseudobutylen (s. d.) geben. — *Melikoff* und *Petrenko-Kritschenko* (A. 257, 127) sprechen sich auf Grund der bei den beiden Säuren studierten Anlagerung von unterchloriger Säure (s. Chloroxyvaleriansäure) für die Richtigkeit der *Wislicenus*'schen Formel für Angelicasäure aus. — *Schmidt* (Archiv der Pharmacie, 229, 68) teilt mit, dass die von ihm früher gemachte Bemerkung, die Angelicasäure wandle sich mit der Zeit auch schon bei einfacher Aufbewahrung in Methylcrotonsäure um, nach seinen neuen Versuchen irrig war. — *V. Meyer* und *Jacobsohn* (Lehrbuch d. org. Ch., 1891, 506) bezeichnen die Frage nach der Konstitution der Angelicasäure noch als eine offene. — *Wislicenus* (A. 272, 7) beschreibt die Reindarstellung beider Säuren. —

Vgl. ferner die bei den Dibromüren gegebenen Litteraturzitate.

3) $C_6H_{10}O_2$.

2-Hexensäure, Hydrosorbinsäure, Isohydrosorbinsäure, γ-Aethylcrotonsäure (?)

$$\begin{array}{c} C_3H_7-\mathbf{C}-H \\ \| \\ H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} H-\mathbf{C}-C_3H_7 \\ \| \\ H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

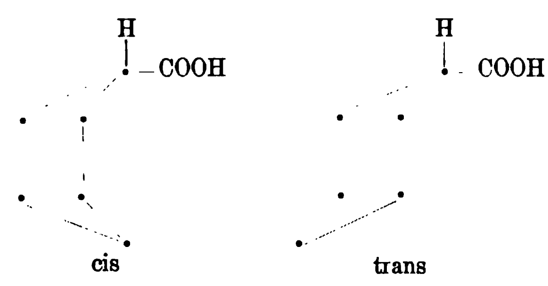
Zwei Modifikationen: *α*) = trans = Hydrosorbinsäure (?) bei —18° flüssig. Sdp. 208°. K = 0,00241. *β*) = cis = Isohydrosorbinsäure = γ-Aethylcrotonsäure (?). Fp. —10°. Sdp. 208—210°.

Wislicenus (1887, 45) giebt obige Formeln auf Grund des Uebergangs von *α* in *β* durch Bromwasserstoff.

4) $C_7H_{12}O_2$.

Cyclohexanmethylsäure:
α) Hexahydrobenzoësäure
β) Hexanaphtencarbonsäure (?)

H COOH
\ /
C
H_2C / \ CH_2
| |
H_2C \ / CH_2
CH_2



Zwei (?) Modifikationen. B. XXIII, 867; XXIV, 1864, 267.

Aschan (B. XXIV, 2618) hält es vorläufig für wahrscheinlicher, dass die Säure aus Benzoësäure mit der aus dem kaukasischen Erdöl isolierten isomer sei. — *Sachse* (Ph. Ch. 10, 204) weist auf die Möglichkeit der dynamischen Isomerie hin. Die oben gezeichneten Schemata entsprechen den von mir bei dem Benzolhexachlorid (s. d.) entwickelten Ansichten. — Vgl. *Baeyer*'s Stellung zu dieser Frage (A. 258, 156), ferner *Aschan* (A. 271, 232, 262. B. XXV, 3665 (die niedrigen Naphtensäuren sollen keine Hexamethylenderivate sein). *Markownikow* (B. XXV, 3365).

5) $C_8H_{14}O_2$. Valeriansäureallylester, s. o. p. 184.

6) $C_{10}H_{18}O_2$. Campholsäure, s. o. p. 373.

7) $C_{16}H_{30}O_2$.

Hypogäsäure, Gaïdinsäure

$C_{13}H_{27}$—**C**—H	H—**C**—$C_{13}H_{27}$	
‖	‖	(?)
H—**C**—COOH	H—**C**—COOH	
trans	cis	

Zwei Modifikationen: α) trans=Hypogäsäure: Fp. 33°; β)=cis=Gaïdinsäure: Fp. 39°.

Wislicenus (1887, 47); vergl. auch *van't Hoff-Herrmann* (1877, 24). — α geht in β über beim Behandeln mit salpetriger Säure.

8) $C_{18}H_{34}O_2$.

Oelsäure, Oleïnsäure, Elaïnsäure, Elaïdinsäure.

$C_{15}H_{31}$—**C**—H	H—**C**—$C_{15}H_{31}$
‖	ǀ
H—**C**—COOH	H—**C**—COOH
trans	cis

Zwei Modifikationen: α) trans = Oelsäure. Fp. 14°. β) cis = Elaïnsäure. Fp. 44 - 45°.

van't Hoff-Herrmann (1877, 24). — *Wislicenus* (1887, 47). — *A. Saytzeff*, der zusammen mit *M. C. Saytzeff* (J. pr. [2] 37, 290) eine

neue Isoölsäure (Fp. 44—45°) entdeckte und durch Oxydation mit Permanganat (J. r. G. XVII, 417) aus Oel- und Elaïdinsäure zwei Dioxystearinsäuren (s. d.) erhielt, giebt (J. pr. [2] 45, 301) folgende Formeln:

$$\begin{array}{ll} CH_3(CH_2)_{13}-\mathbf{C}-H & H-\mathbf{C}-(CH_2)_{13}CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \| & \quad\; \| \\ \quad\quad H-\mathbf{C}-CH_2-COOH & H-\mathbf{C}-CH_2-COOH \\ \quad\quad \text{Oelsäure} & \quad \text{Elaïdinsäure.} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{14}-\mathbf{C}-H \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad\quad H-\mathbf{C}-COOH \\ \quad\quad\quad \text{Isoölsäure} \end{array}$$

s. a. *Piotrowski* (B. XXIII, 2531); vgl. J. r. G. XXIV (1), 504.

9) $C_{22}H_{42}O_2$.

Erucasäure, Brassidinsäure.

$$\begin{array}{ll} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-H & H-\mathbf{C}-C_{19}H_{39} \\ \quad\quad\quad \| & \quad\; \| \\ \quad H-\mathbf{C}-COOH & H-\mathbf{C}-COOH \\ \quad\quad \text{trans} & \quad\; \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans = Erucasäure: Fp. 33—34°. (Isoerucasäure: Fp. 54—56°). β) = cis = Brassidinsäure. Fp. 60°.

van't Hoff-Herrmann (1877, 24). — *Wislicenus* (1887, 47). — *Saytzeff* (J. r. G. XXIV [1], 639). — *Holt* (B. XXIV, 4120) begründet die Richtigkeit obiger Formeln aus dem experimentell verfolgten Uebergang der Oelsäurereihe in die Elaïdinsäurereihe, ferner (B. XXV, 961) aus der Entstehung von Brassidinsäure aus Behenolsäure; vgl. auch B. XXV, 2667.

Baruch (B. XXVI, 1869) begründet folgende Konfigurationen:

$$\begin{array}{ll} C_8H_{17}-\mathbf{C}-H & H-\mathbf{C}\quad C_8H_{17} \\ \quad\quad\quad \| & \quad\; \| \\ \quad H-\mathbf{C}-C_{11}H_{22}\cdot COOH & H-\mathbf{C}-C_{11}H_{22}\cdot COOH \\ \quad \text{Erucasäure.} & \quad \text{Brassidinsäure.} \end{array}$$

IV. CnH2n—4 O2.

1) $C_5H_6O_2$.

Angelicalactone.

$$\begin{array}{ll} CH_3-\mathbf{C}-O & H_2C{=}C-O \\ \quad\quad\; \| \quad >CH_2 & \quad\quad\; | \quad >CH_2 \\ \quad H-\mathbf{C}-CH_2 & \quad H_2C-CH_2 \\ \quad\quad\; \alpha & \quad\quad\; \beta \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 18—18,5°, Sdp. 167°; β) bei —17° flüssig, Sdp. 208—209°.

β geht beim Destillieren teilweise in α über.

van't Hoff (1887, 78) hält die Isomerie für eine der Fumar- und Maleïnsäure entsprechende, während die oben gegebenen Formeln (*Wolff*, A. 229, 250; *Bredt*, A. 256, 322) der Struktur-Isomerie der Citracon- und Itaconsäure entsprechen.

2) $C_9H_{14}O_2$. Lauronolsäure, Champholaktonsäureanhydrid s. o. p. 395.

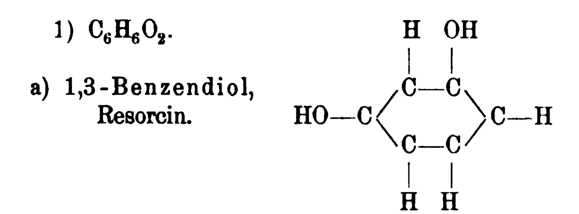
3) $C_{10}H_{16}O_2$. a) Camphinsäure, s. o. p. 373.
b) Campholensäure, s. o. p. 374.
c) Fencholensäure, s. o. p. 397.

4) $C_{12}H_{20}O_2$. Borneolacetat, s. o. p. 361.

V. CnH2n—6 O2.

1) $C_6H_6O_2$.

a) 1,3-Benzendiol, Resorcin.



Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) stabil, lange Nadeln; β) labil mit niedrigerem Schmelzpunkt; zwischen beiden besteht das Verhältnis der Monotropie (*Lehmann*, Molekularphysik I, 263).

b) 1,4-Benzendiol, Hydrochinon

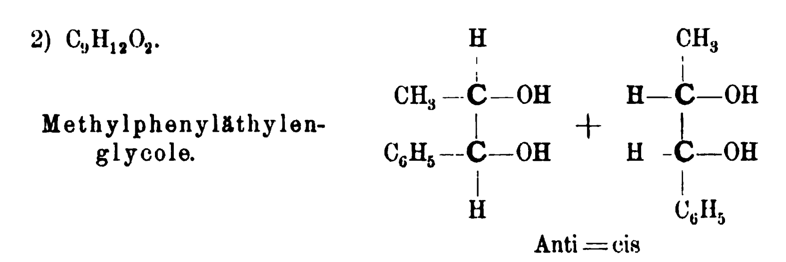
```
          H  H
          |  |
         ,C—C.
   HO—C<      >C—OH
         `C—C´
          |  |
          H  H
```

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) stabile, hexagonal-rhomboëdrisch-hemiëdrisch, Fp. 167°; β) monosymmetrisch, Fp. 164°; Monotropie. β aus α beim Sublimieren (*Lehmann*, Molekularphysik, I, 204).

Ob in den beiden Fällen «Desmotropie» die wahrscheinliche Ursache der Verschiedenheit der Modifikationen ist, ist nicht in Betracht gezogen worden.

2) $C_9H_{12}O_2$.

Methylphenyläthylenglycole.



Anti = cis

$$\text{und}\quad \begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3—\mathbf{C}—OH \\ | \\ H—\mathbf{C}—OH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \quad + \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H—\mathbf{C}—OH \\ | \\ C_6H_5—\mathbf{C}—OH \\ | \\ H \end{array}$$

Para = trans

Zwei Modifikationen: α) Fp. 52—53°, leicht löslich; β) Fp. 92—93°, schwer löslich.

van't Hoff (1887, 59) erwähnt diesen Fall als Beispiel geometrischer Isomerie. Welche Modifikation der Cis- und welche der Transform entspricht, ist nicht aufgeklärt.

3) $C_{21}H_{36}O_2$. Bornylmethylenäther, s. o. p. 361.

VI. CnH2n—8 O2.

$C_{12}H_{16}O_2$. Benzoësäureisamylester, s. o. p. 182.

VII. CnH2n—10 O2.

1) $C_9H_8O_2$.
Zimmtsäure,
Phenylacrylsäure.

$$\begin{array}{c} C_6H_5—\mathbf{C}—H \\ \| \\ H—\mathbf{C}—COOH \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H—\mathbf{C}—C_6H_5 \\ \| \\ H—\mathbf{C}—COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Vier Modifikationen: α) stabile gew. Zimmtsäure. Fp. 133°. Monoklin. K = 0,00355 (*Ostwald*, Ph. Ch. III. 276). β) Isozimmtsäure. Fp. 57°. Monosymmetrisch. K = 0,0156 (*Bahder*, Ph. Ch. VI, 315). γ) Allozimmtsäure. Fp. 68°. Monosymmetrisch. K = 0,0138 (*Ostwald*, B. XXIV, 1106). δ) labile nadelförmige (*Lehmann*, Molekularphysik I, 208). $\gamma = \delta$ (?).

Wislicenus (1887, 48) leitet für α die Cis-Form ab aus dem Verhalten der Bromzimmtsäuren. — *van't Hoff* (1887, 78) sieht durch

die von *Michael* und *Browne* (J. pr. [2] 35, 257) erwähnten zweiten α-Bromzimmtsäuren die Existenz einer isomeren Zimmtsäure als erwiesen an.

Aronstein und *Hollemann* (B. XXII, 1181) führen Phenylpropiolsäure in Zimmtsäure (α) über und schliessen daraus auf die Richtigkeit der *Wislicenus*'schen Auffassung (cis). Sie finden zwar auffällig, dass aus Fumarsäurediphenyläther Zimmtsäure (α) entsteht, woraus man eher auf die «Trans»-Form schliessen sollte. —

Liebermann (B. XXIII, 141) stellte die Isozimmtsäure (β) dar und zeigte, dass sie bei der Destillation in α übergeht (l. c. 149) und spricht sich (l. c. 156) für die Transformel, für β aus. Vgl. B. XXIII, 515. — *Liebermann* entdeckt ferner die Allozimmtsäure (γ) (B. XXIII, 2510) und zeigt ihre Aehnlichkeit, aber auch ihre deutliche Verschiedenheit von der Isozimmtsäure (β). — *Erlenmeyer* (B. XXIII, 3131) stellt aus β-Bromzimmtsäure Isozimmtsäure (β) dar, wodurch der Uebergang von α zu β bewirkt ist. — *Liebermann* (B. XXIV, 1101): Eigenschaften und Derivate der Allozimmtsäure (γ). — *Liebermann* und *Hartmann* (B. XXIV, 2582): Kondensation der Allozimmtsäure mit Phenolen. — *Liebermann* (B. XXV, 90) diskutiert die Konfiguration der Zimmtsäure (α) und Allozimmtsäure (γ) und weist auf die Unsicherheit der aus einzelnen Beobachtungen gezogenen Schlüsse hin. — Er hält α und γ für geometrisch-isomer und β für eine höchst labile Form von γ. — *Liebermann* und *Scholz* (B. XXV, 950) erhielten Allozimmtsäure (γ) aus Phenylpropiolsäure mittelst Anlagerung von Bromwasserstoff und Ersatz des Brom durch Wasserstoff. — *Michael* (J. pr. [2] 46, 249) weist gegenüber den Angaben von *Liebermann* über die selbständige Existenz von Allo- und Isozimmtsäure darauf hin, dass die Phenylpropiolsäure vielleicht manchmal den Säuren beigemengt ist. — *Liebermann* (B. XXVI, 1572) erhielt Allozimmtsäure aus Benzalmalonsäure.

2) $C_{10}H_{10}O_2$.
α-Methylzimmtsäure,
Phenylcrotonsäure.

$$\begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ CH_3-C-COOH \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CH_3-C-COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 74°, Nadeln, β) Fp. 81—82°, Warzen aus Täfelchen bestehend. *Raikow*, B. XX, 3397. β geht beim Umkrystallisieren in α über. Vgl. *Lehmann*, Molekularphysik I, 207.

3) $C_{11}H_{12}O_2$.
Phenylangelicasäure.

$$\begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ C_2H_5-C-COOH \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ C_2H_5-C-COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 81° (A. 153, 364; 193, 319);

β) Fp. 104° (J. 1877, 789, A. 227, 53). Ob die beiden Modifikationen im Verhältnis der geometrischen Isomerie stehen, ist noch nicht aufgeklärt.

4) $C_{14}H_{18}O_2$. Urushinsäure wandelt sich beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure in eine feste isomere Säure um.

5) $C_{20}H_{30}O_2$. Pimar- und Sylvinsäuren, deren Isomerie noch nicht aufgeklärt ist. Litteratur s. *Beilstein*'s Handbuch.

VIII. CnH2n—12 O2.

1) $C_{11}H_{10}O_2$.

Cinnamenylacrylsäure.

```
C6H5—C—H          H—C—C6H5
     ||              ||
   H—C—C—H         H—C—C—H
       ||              ||
     H—C—COOH        H—C—COOH

C6H5—C—H          H—C—C6H5
     ||              ||
   H—C—C—H         H—C—C—H
       ||              ||
  HOCO—C—H        HOCO—C—H
```

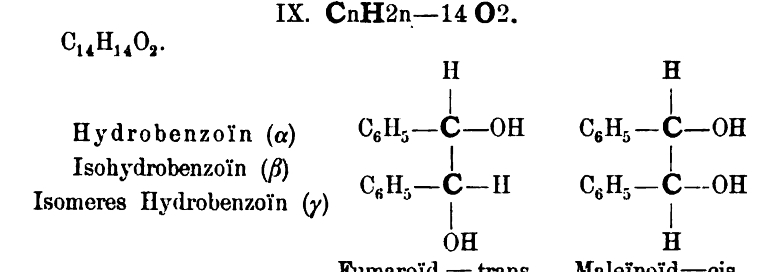
Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) labil, grossblättrige Krystalle; β) stabil, nadelförmige Krystalle. α schmilzt niedriger als β. Monotropie. *Lehmann*, Molekularphysik, I, 208.

2) $C_{15}H_{18}O_2$ Lactone der Hyposantonin- und Isohyposantoninsäure s. $C_{15}H_{20}O_3$.

3) $C_{17}H_{22}O_2$ Borneolbenzoat s. o. p. 361, 363, 366.

IX. CnH2n—14 O2.

$C_{14}H_{14}O_2$.

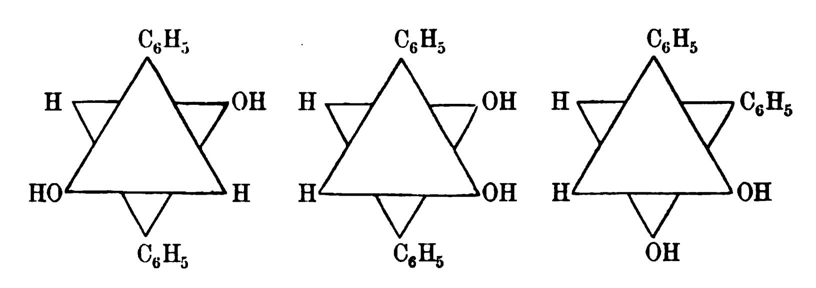


Fumaroïd = trans Maleïnoïd = cis

Drei (?) Modifikationen, α) monokline Tafeln, Fp. 134° (138°), — β) monokline Prismen, Fp. 119,5° nehmen Krystallwasser auf, γ) grosse glänzende Primen, Fp. 145° (nach dem Umkrystallisieren Fp. 124 bis 125° (δ?).

van't Hoff-Herrman (1877, 21) weisen auf die Anwesenheit der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome hin und erklären hieraus die Isomerie. *v. Baeyer* (A. 258, 186) begründet die obige Formel trans für *α* und cis für *β*. — *Willgerodt* (J. pr. [2] 41, 298) kommt zu dem gleichen Schluss. Vergl. *Auwers,* B. XXIV, 1777. Wenn die drei Modifikationen alle dieselbe Molekulargrösse besitzen und strukturidentisch sind, so würden sich aus der Hypothese von der dynamischen Isomerie — ohne Rücksicht auf die etwaige optische Aktivität bedingende Rechts- oder Linksfolge — drei Hauptlagen konstruieren lassen:

I. alle gleich. Gruppen «polar»: II. zwei gleich. Gruppen «vicin»: III. alle gleich. Gruppen «vicin»:



X. CnH2n—16 O2.

1) $C_{13}H_{10}O_2$.

α-Naphtozimmtsäure

```
C10H7—C—H            H—C—C10H7
      ||               ||
    H—C—COOH         H—C—COOH
     trans              cis
```

Zwei (?) Modifikationen, von denen die zweite noch nicht rein isoliert. *Brandis* (B. XXII, 2155).

2) $C_{14}H_{12}O_2$.

Oxyphenylbenzylketon, Benzoïn

```
         H                 OH
         |                 |
  C6H5—C—OH         C6H5—C—H
         |                 |
  C6H5—C=O          C6H5—C=O
      labil             stabil
```

Zwei (physikalisch-isomere Modifikationen: *α*) stabil, feinstrahlige, *β*) labil, grobstrahlige Sphyrokrystalle. Monotropie. *Lehmann,* Molekular-

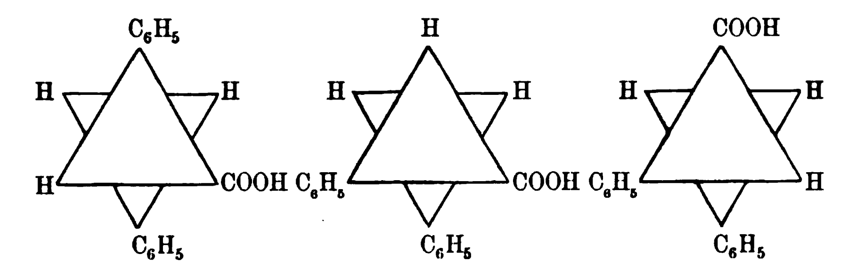
physik, I, 207. Ueber die Möglichkeit, die Isomerie zu erklären, vergl. oben Benzophenon. Ueber die Konfigurationen s. *Willgerodt*, J. pr. [2] 41, 299.

3) $C_{15}H_{14}O_2$.

α-Phenylhydrozimmtsäure. $C_6H_5—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle CH_2—C_6H_5}{C}}—COOH$

Drei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) Fp. 82°, spez. G. 1,1430; β) Fp. 88—89° spez. G. 1,1481; γ) Fp. 95—96°, spez. G. 1,1495. *v. Miller* und *Rohde* (B. XXV, 2017).

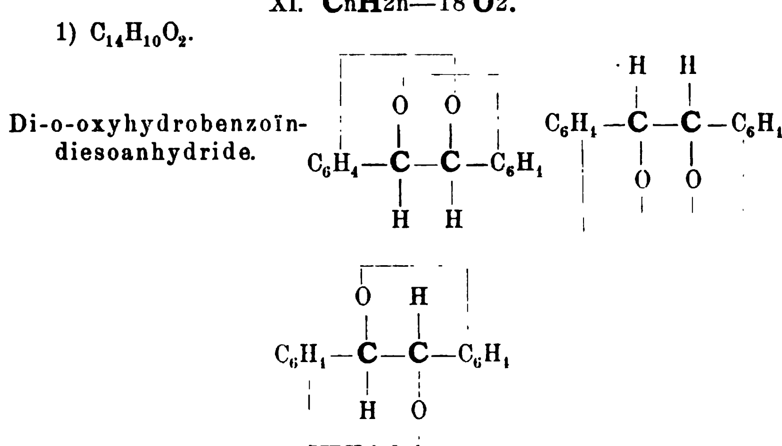
Die dynamische Hypothese sieht folgende drei Hauptlagen voraus:



XI. CnH2n—18 O2.

1) $C_{14}H_{10}O_2$.

Di-o-oxyhydrobenzoïn-diesoanhydride.



Zwei Modifikationen: α) iso Fp. 67—68°; β) Fp. 116—117°. *Tiemann* (B. XXIV, 3169).

2) $C_{15}H_{12}O_2$.

α-Phenylzimmtsäure.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\mathbf{C}-H & & C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ C_6H_5-\mathbf{C}-COOH & & HOCO-\mathbf{C}-C_6H_5 \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 172°. Umlagerungsversuche vergeblich. *Müller,* B. XXVI, 659.

XII. CnH2n—20 O2.

1) $C_{16}H_{12}O_2$. Monocampherphenol s. o. p. 380.
2) $C_{17}H_{14}O_2$. Menthylbenzoat s. o. p. 351.
3) $C_{26}H_{32}O_2$.

α-Diäthoxydinaphtostilben

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5O-C_{10}H_6-\mathbf{C}-H & & C_2H_5O-C_{10}H_6-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ C_2H_5O-C_{10}H_6-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-C_{10}H_6-OC_2H_5 \ (?) \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) labil, farblose Nadeln; β) stabil, gelbe Tafeln: *Elbs,* J. pr. [2] 47, 72.

XIII. CnH2n—28 O2.

$C_{22}H_{16}O_2$.

α-β-Dibenzoyl-cinnamene

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\mathbf{C}-CO-C_6H_5 & & C_6H_5-\mathbf{C}-CO-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-CO-C_6H_5 & & C_6H_5CO-\mathbf{C}-H \\ \text{cis} & & \text{trans} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis Fp. 129°; β) trans Fp. 197—198°, *Japp* und *Klingemann,* Soc. 57, 667.

XIV. CnHn2—30 O2.

$C_{28}H_{26}O_2$.

Desoxybenzoïnpinakon

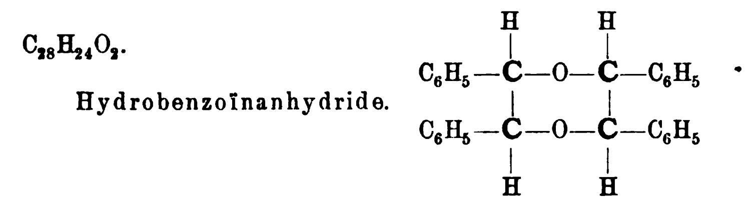
$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5-CH_2 & & C_6H_5-CH_2 & & C_6H_5-CH_2 \\ | & & | & & | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-OH & & C_6H_5-\mathbf{C}-OH & & HO-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ | & & | & + & | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-OH & & HO-\mathbf{C}-C_6H_5 & & C_6H_5-\mathbf{C}-OH \\ | & & | & & | \\ C_6H_5-CH_2 & & C_6H_5-C-H_2 & & C_6H_5-C-H_2 \\ \text{Anti} & & & \text{Para} & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Para (?) Fp. 213°, β) Anti (?) Fp. 172°.

XV. CnH2n—32 O2.

$C_{28}H_{24}O_2$.

Hydrobenzoïnanhydride.

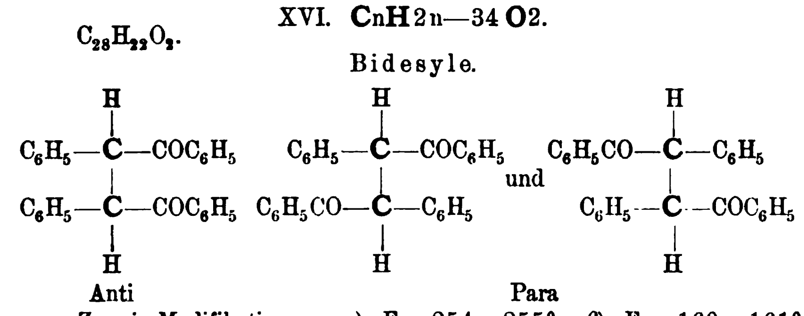


Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 131—132°; *β*) Fp. 101—107,5°. Molekulargewicht: *Auwers* (B. XXIV, 1781).

XVI. CnH2n—34 O2.

$C_{28}H_{22}O_2$.

Bidesyle.



Anti und Para

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 254—255°; *β*) Fp. 160—161°. *Knövenagel* (B. XXI, 1359) führt die Isomerie auf die Anwesenheit der zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome zurück.

XVII. CnHn2—36 O2.

$C_{28}H_{20}O_2$.

Oxylepidene.

$C_6H_5—C—COC_6H_5$ ‖ $C_6H_5—C—COC_6H_5$ (cis)

$C_6H_5—C—COC_6H_5$ ‖ $C_6H_5CO—C—C_6H_5$ (trans)

Zwei Modifikationen: *a*) cis Fp. 220°; *β*) trans Fp. 232. *Japp* und *Klingemann*, Soc. 57, 667.

XVIII. CnH2n—42 O2.

$C_{35}H_{28}O_2$.

Benzamaron

$$H—C(C_6H_5)(COC_6H_5)—CH(C_6H_5)—C(C_6H_5)(COC_6H_5)—H$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 218—219°, *β* = Iso, Fp. 179—180°.

Knövenagel und *Weingarten,* B. XXVI, 436, vergl. *Klingemann,* B. XXVI, 820.

3. Drei Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O3.

$C_{10}H_{22}O_3$. Terpinhydrat s. o. p. 354.

II. CnH2n O3.

1) $C_3H_6O_3$. Milchsäure, s. o. p. 188, 192.
2) $C_5H_{10}O_3$. Milchsäureäthylester, s. o. p. 191, 193.
3) $C_6H_{12}O_3$. α-Oxyisobutylessigsäure, s. o. p. 196.

III. CnHn2—2 O3.

1) $C_4H_6O_3$.

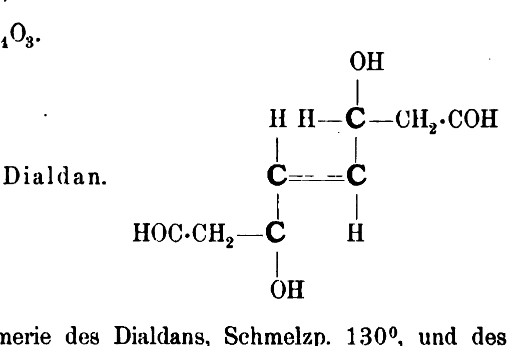
2, 3-Butenoxydsäure, β-Methylglycidsäure.

```
       H                      CH3
       |                      |
     /C—CH3                 /C—H
   O<  |        und       O<  |          (?)
     \C—COOH                \C—COOH
       |                      |
       H                      H
```

Zwei Modifikationen: α) Fp. 84°, β) flüssig. *Melikow, Petrenko* (A. 266, 365).

2) $C_8H_{14}O_3$.

Dialdan.



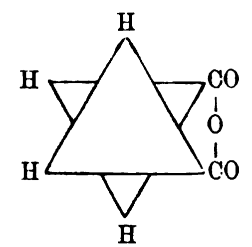
Die Isomerie des Dialdans, Schmelzp. 130°, und des Isodialdans, Schmelzp. 113—114°, ist nicht aufgeklärt. Obige Formel zeigt die interessante Kombination von Weinsäure- und Fumarsäure-Isomerie. Litteratur: *Beilstein,* III. Aufl., I, 964.

3) $C_{10}H_{18}O_3$. Pinolhydrat, Sobrerol, s. o. p. 367, 368 und 369.
4) $C_{14}H_{26}O_3$. Pinolglycoläther s. o. p. 369.

IV. CnH2n—4 O3.

1) $C_4H_4O_3$.

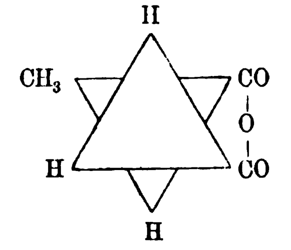
Butandisäureanhydrid,
Bernsteinsäureanhydrid.



Eine Modifikation, für welche obige Konfiguration gegeben wurde. *Bischoff* (B. XXIV, 1088).

2) $C_5H_6O_3$.

a) **Methylbutandisäureanhydrid,**
Methylbernsteinsäure Anhydrid,
Brenzweinsäureanhydrid.

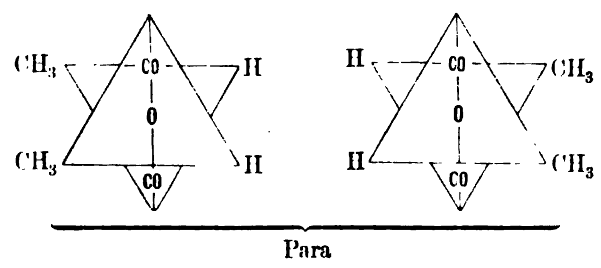


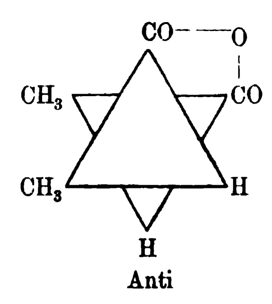
Eine Modifikation, für deren Konfiguration obiges Symbol diskutiert wurde. *Bischoff* (B. XXIV, 1089).

b) **Oxyglutarsäurelacton**, s. o. p. 222.

3) $C_6H_8O_3$.

2, 3-Dimethylbutandisäureanhydride,
s. Dimethylbernsteinsäureanhydride.





Anti

Zwei Modifikationen: α) = trans = fumaroid = Para. Fp. 38°; β) = cis = maleïnoid = Anti. Fp. 87°. Konfiguration und Umlagerungen: *v. Baeyer*, A. 258, 180; *Bischoff*, B. XXIV, 1091. Mol.-Gewicht: *Auwers*, B. XXIV, 1783. Ferner: B. XX, 2741, 2744; XXI, 641; XXIII, 641; XXVI, 1459; J. pr. [2] 46, 421. Anhydrid einer Isodimethylbernsteinsäure, Fp. 187°. *Otto* und *Beckurts*, B. XVIII, 850; *Otto* und *Rössing*, B. XX, 2747.

4) $C_7H_{10}O_3$.

2, 4-Dimethylpentandisäureanhydride, Dimethylglutarsäureanhydride.

$$CH_3-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-CH_2-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-CH_3 \quad (CO—O—CO)$$

Zwei Modifikationen: die eine ist sehr labil; die stabile: Fp. 94°. *Auwers, Köbner*, B. XXIV, 1933.

5) $C_{21}H_{38}O_3$. Mentholcarbonat, s. o. p. 350.

V. $C_nH_{2n-6}O_3$.

1) $C_4H_2O_3$.

Butendisäureanhydrid, Maleïnsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} H-C-CO \\ \| \quad >O. \\ H-C-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation, deren Konfiguration in obiger Formel ausgedrückt ist; vgl. die Betrachtungen *v. Baeyer*'s über die analog gebauten Anhydride. A. 269, 169.

2) $C_5H_4O_3$.

Citraconsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \quad >O. \\ H-C-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation von obiger Konfiguration.

3) $C_6H_6O_3$.

Methylcitraconsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} C_2H_5-\mathbf{C}-CO \\ \| \quad >O. \\ H-\mathbf{C}-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation von obiger Konfiguration.

Dimethylmaleïnsäureanhydrid, Dimethylfumarsäure-, Pyrocinchonsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} CH_3-\mathbf{C}-CO \\ \| \quad >O. \\ CH_3-\mathbf{C}-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation von obiger Konfiguration: Umlagerungsversuche erfolglos. B. XVIII, 838. A. 269, 91. Andere stereochemische Beziehungen dieser Körper: XXII, 65; XXIII, 621. A. 269, 169.

c) o-Tetrylendicarbonsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} H \\ | \\ H_2C-\mathbf{C}-CO \\ | \quad | \quad >O. \\ H_2C-\mathbf{C}-CO \\ | \\ H \end{matrix}$$

Zwei (?) Modifikationen: *a*) Fp. 49—50°; Sdp. 254—255°. *Markownikow*, J. r. G. XXII, 282. *β*) Fp. 76—78°. *Perkin*, Soc. 51, 25.

4) $C_7H_8O_3$.

Methyläthylmaleïnsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} CH_3-\mathbf{C}-CO \\ \| \quad >O. \\ C_2H_5-\mathbf{C}-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation: Sdp. 236—237°. *Bischoff*, B. XXIII, 3422. *Fittig, Parker*, A. 267, 264. *Michael*, J. pr. [2] 46, 303. B. XXIV, 2544.

5) $C_8H_{10}O_3$.

Diäthylmaleïnsäureanhydrid, Xeronsäureanhydrid.

$$\begin{matrix} C_2H_5-\mathbf{C}-CO \\ \| \quad >O. \\ C_2H_5-\mathbf{C}-CO \end{matrix}$$

Eine Modifikation. Stereochemische Beziehungen: B. XXIII, 621. A. 259, 145; B. XXIII, 3414.

b) Cyclohexan-1-2-Dimethylsäureanhydride, Hexahydrophtalsäureanhydride.

trans. cis.

Zwei Modifikationen:

α) Fumaroid = trans: Fp. 140° } v. *Baeyer*, A. 258, 216, 219.
β) Maleïnoid = cis: Fp. 32° }

6) $C_{10}H_{14}O_3$. Camphersäureanhydrid s. o. p. 387.

7) $C_{11}H_{16}O_3$. Camphocarbonsäure s. o. p. 393.

8) $C_{12}H_{18}O_3$. Camphocarbonsäuremethylester s. o. p. 393.

9) $C_{13}H_{20}O_3$. Camphocarbonsäureäthylester s. o. p. 393.

VI. CnH2n − 8 O3.

1) $C_8H_8O_3$. Mandelsäure, s. o. p. 197; über das Auftreten zweier physikalisch-isomerer Modifikationen vgl. *Lehmann's* Molekular-Physik, I, 207.

2) Tropasäure s. o. p. 202.

3) Cyclohexen-1,2-Dimethylsäureanhydride, Δ-4-Tetrahydrophtalsäureanhydride.

trans. cis.

Zwei Modifikationen:

α) trans = Fumaroid: Fp. 140° } v. *Baeyer*, A. 269, 162.
β) cis = Maleïnoid: Fp. 58—59° }

4) $C_{11}H_{14}O_3$. Isopropylphenylglycolsäure s. o. p. 200.

5) $C_{21}H_{34}O_3$. Borneolcarbonat s. o. p. 362.

VII. CnH2n—10O3.

1) $C_8H_6O_3$.

Cyclohexadiëndimethylsäureanhydrid, Δ-3,5-Dihydrophtalsäureanhydride.

$$\begin{array}{c} CH \\ HC\diagup\quad\diagdown C<^{H}_{CO}\diagdown \\ |\qquad\quad|\qquad\qquad >O \\ HC\diagdown\quad\diagup C<^{CO}_{H}\diagup \\ CH \end{array}$$

cis.

Zwei (?) Modifikationen: α) trans. β) cis: Fp. 99—100°; *v. Baeyer*, A. 269, 162.

2) $C_9H_8O_3$.

a) Phenyloxyacrylsäuren s. o. p. 207.

b) Cumarsäuren.

$$\begin{array}{cc} HOC_6H_4—C—H & H—C—C_6H_4OH \\ \| & \| \\ H—C—COOH & H—C—COOH. \\ \text{trans.} & \text{cis.} \end{array}$$

Ueber diese noch nicht aufgeklärten Verhältnisse vgl. *Wislicenus* (1887, 50); *Michael* (J. pr. [2] 38, 25); *v. Miller, Kinkelin*, B. XXII, 1713; *van't Hoff-Meyerhoffer* (1892, 85).

3) $C_{10}H_{10}O_3$.

a) Methyläthercumarsäure.

$$\begin{array}{cc} CH_3O\cdot C_6H_4\ C—H & H—C—C_6H_4\cdot OCH_3 \\ \| & \| \\ H—C—COOH & H—C—COOH \\ \text{trans.} & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = cis: Fp. 88—89°, β) = trans: Fp. 182—183°.

α geht beim Kochen oder durch die Einwirkung der Sonne auf die konzentrierte alkoholische Lösung in β über.

Wislicenus (1887, 53) begründet die obigen Formeln und erklärt den Uebergang (l. c. p. 55), wogegen *Michael* (J. pr. [2] 38, 25) Einwände vorbringt.

b) Phenyloxybutyrolactone.

$$\begin{array}{c} H\quad H \\ |\quad\ | \\ C_6H_5—C—C—OH \\ |\qquad | \\ O\quad CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ CO \end{array} \quad (?).$$

Zwei Modifikat.: α) Fp. 76°; β) Fp. 93—94°. *Fittig* (A. 268, 45, 83).

Fittig (l. c. 59) bemerkt, dass zur Erklärung der Isomerie die Konstitutionsformeln nicht ausreichen, verzichtet aber darauf, eine Erklärung durch eine verschiedene geometrische Anordnung der Atome zu versuchen. (Obige Formel enthält zwei as. C-Atome.)

4) $C_{11}H_{12}O_3$.

a) Methylester der Methyläthercumarsäuren.

$$\begin{array}{ccc} CH_3{\cdot}O{\cdot}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H & \quad & H{-}\mathbf{C}{-}C_6H_4{\cdot}O{\cdot}CH_3 \\ \| & & \| \\ H{-}\mathbf{C}{-}COOCH_3 & & H{-}\mathbf{C}{-}COOCH_3 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis (?): Sdp. 275—276°. β) trans (?): Sdp. 293°.

β entsteht auch bei der Darstellung von α. α geht in β über.

b) Cumaräthyläthersäuren.

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5{\cdot}O{\cdot}C_6H_5{-}\mathbf{C}{-}H & \quad & H{-}\mathbf{C}{-}C_6H_4{\cdot}O{\cdot}C_2H_5 \\ \| & & \| \\ H{-}\mathbf{C}{-}COOH & & H{-}\mathbf{C}{-}COOH \\ \text{trans.} & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis (?): Fp. 103—104°. β) trans (?): Fp. 135°.

α geht beim Erhitzen in β über.

c) Phenylformylessigsäureäthylester.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \quad\quad\; H \quad H \\ \quad\quad\; | \quad\; | \\ C_6H_5{-}\mathbf{C}{-}C{=}O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} & \quad & \begin{array}{c} C_6H_5{-}\mathbf{C}{-}COOC_2H_5 \\ \| \\ H{-}\mathbf{C}{-}OH\ (?) \end{array} \end{array}$$

Zwei (polymere?) Modifikationen:

α) flüssig Sdp. 144—145° bei 16 mm

β) krystallinisch Fp., d. h. Umwandlungspunkt in α: 69—71°.

W. Wislicenus (B. XX, 2934) lässt es unentschieden, ob hier Polymerie oder Pseudoform vorliegt. Im letzteren Falle wäre cis- und trans-Modifikation denkbar.

d) o-Propioncumarsäuremethyläthersäure.

$$\begin{array}{ccc} H{-}\mathbf{C}{-}C_6H_4{\cdot}O{\cdot}CH_3 & & CH_3{\cdot}O{\cdot}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H \\ \| & \text{und} & \| \\ CH_3{-}\mathbf{C}{-}COOH & & CH_3{-}\mathbf{C}{-}COOH \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 118°; β) Fp. 107°.

Die Säure existiert nur in der Form des Anhydrids: Propiocumarin.

5) $C_{12}H_{14}O_3$.

a) o-Propioncumarsäureäthylithersäure. Nur in einer Form bekannt.

b) o-Propioncumarsäuremethyläthersäuremethylester.

$$\begin{array}{ccc} H-C-C_6H_4{\cdot}O{\cdot}CH_3 & \quad & CH_3{\cdot}O{\cdot}C_6H_4-C-H \\ \| & & \| \\ CH_3-C-COOCH_3 & & CH_3-C-COOCH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 274—275°. β) Sdp. 286°.

α geht beim Destillieren nicht in β über.

6) $C_{13}H_{16}O_3$.

Cumaräthyläthersäureäthylester.

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5{\cdot}O{\cdot}C_6H_4-C-H & \quad & H-C-C_6H_4{\cdot}O{\cdot}C_2H_5 \\ \| & & \| \\ H-C-COOC_2H_5 & & H-C-COOC_2H_5 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 290—291°. β) Sdp. 302—304°. Litteratur: s. *Beilstein's* Handbuch.

7) $C_{15}H_{20}O_3$.

a) Hyposantoninsäure und

$$1)\quad \begin{array}{l} \qquad\;\; CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ CH-C=C-CH_2-CH_2\quad COOH \\ \| \qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ CH-C=C-CH-CH-C-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \qquad\quad\;\; | \\ \quad CH_3 \qquad\; OH \qquad\quad H \end{array}$$

b) Isohyposantoninsäure.

$$2)\quad \begin{array}{l} \qquad\;\; CH_3 \\ \qquad\;\; | \\ CH-C=C-CH_2-CH_2\quad H \\ \| \qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ CH-C=C-CH-CH-C-CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad | \qquad\quad\;\; | \\ \quad CH_3 \qquad\; OH \qquad HO{\cdot}CO \end{array}$$

Grassi-Cristaldi führt die Isomerie auf die Cis- und Translage von Carboxyl und Hydroxyl zurück und begründet diese durch die verschieden leicht erfolgende Wasserabspaltung. Zbl. 1893, I, 41.

8) $C_{16}H_{22}O_3$. Monocampherresorcin s. o. p. 380.

VIII. CnH2n—12O3.

1) $C_{11}H_{10}O_3$.

Piperonylacrylsäuremethylketon.

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H-C-C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2} & & \mathrm{H-C-C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2} \\ \| & & \| \\ \mathrm{CH_3CO\cdot\ C-H} & & \mathrm{H-C-COCH_3} \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans: Fp. 107°, gelb; β) = cis: Fp. 111°, fast weiss. β entsteht aus α.

Hahn (B. XXIV, 619) bezeichnet die Isomerie als eine wahrscheinlich durch obige Formel zu erklärende.

2) $C_{12}H_{12}O_3$.

Benzallävulinsäure.

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{C_6H_5-C-H} & & \mathrm{H-C-C_6H_5} \\ \| & & \| \\ \mathrm{CH_3CO-C-CH_2COOH} & & \mathrm{CH_3CO-C-CH_2COOH} \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen, die *Erdmann* (A. 258, 129) für strukturisomer erklärt. *van't Hoff-Meyerhoffer* (1892, 81) weisen auf die Möglichkeit der Stereoisomerie hin.

3) $C_{15}H_{18}O_3$. Santonin s. o. p. 405.

IX. CnH2n—16O3.

1) $C_{16}H_{16}O_3$.

a) Desoxyanisoin.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad \mathrm{H} \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \mathrm{CH_3\cdot O-C_6H_4-C} \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \quad \mathrm{O} \\ \mathrm{CH_3\cdot O-C_6H_4-C} \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad \mathrm{H} \end{array}$$

Das Desoxyanisoin, Fp. 95° (*Rossel*, A. 151, 36) und die Verbindung, welche *Samosadsky* (Z. 1868, 644) beschreibt (Fp. 215°), sind möglicherweise geometrischisomer, auch wenn die Formel analog dem Hydrobenzoinanhydride verdoppelt werden muss.

b) Hydro- und Isohydrobenzoinmonoacetate:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-OH \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-O-CO-CH_3 \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ HO-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ | \\ CH_3-CO-O-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ | \\ H \end{array}$$

Meso.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-OH \\ | \\ H-\mathbf{C}-O-CO-CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H-\mathbf{C}-OH \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-O-CO-CH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

Para.

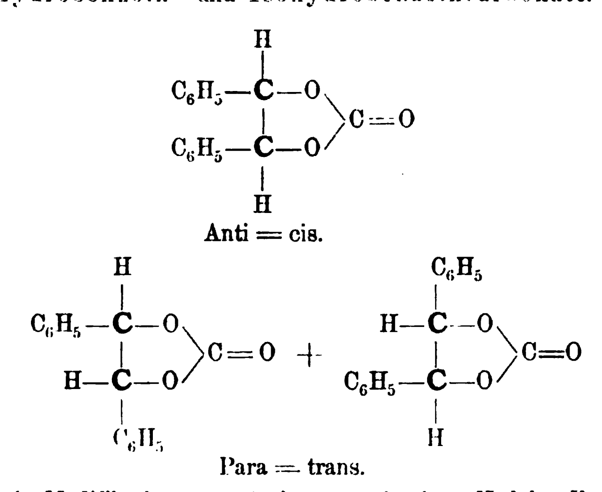
Zwei Modifikationen: *α*) lange Nadeln, Fp. 84°; *β*) kürzere, dicke Nadeln, Fp. 87—88°.

2) $C_{22}H_{28}O_3$. Hemicampherphenol s. o. p. 380.

X. CnH2n—18 O3.

1) $C_{15}H_{12}O_3$.

Hydrobenzoin- und Isohydrobenzoincarbonate.



Anti = cis.

Para = trans.

Zwei Modifikationen: *α*) lange spiessige Nadeln Fp. 126°; *β*) monokline Blättchen Fp. 110°.

2) $C_{17}H_{16}O_3$.

Eugenolbenzoate.

$$\begin{array}{c} CH_3-\mathbf{C}-H \\ \| \\ H-\mathbf{C}-C_6H_3<^{O-CH_3}_{O-CO-C_6H_5} \\ \text{trans.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| \\ H-\mathbf{C}-C_6H_4<^{O-CH_3}_{O-CO-C_6H_5} \\ \text{cis.} \end{array}$$

Die Isomerie der beiden Modifikationen: Fp. 69—70° und Fp. 159—160° ist möglicherweise geometrischer Natur.

XI. CnH2n—20 O3.

$C_{16}H_{12}O_3$.

Diphenylbernsteinsäureanhydride

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CO \\ |\quad >O \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CO \\ | \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CO \\ |\quad >O \\ H-\mathbf{C}-CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H-\mathbf{C}-CO \\ |\quad >O \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CO \\ | \\ H \end{array}$$

Anti = cis = β. Para = trans = α.

Zwei Modifikationen von gleichem Schmelzpunkt, die aber die beiden geometrisch-isomeren Säuren liefern, also nicht identisch, sondern geometrisch isomer sein müssen.

Tillmann (A. 258, 90); *Anschütz* und *Bendix* (A. 259, 61).

XII. CnH2n—22 O3.

1) $C_{16}H_{10}O_3$.

Diphenylmaleïnsäureanhydrid, Stilbendicarbonsäureanhydrid.

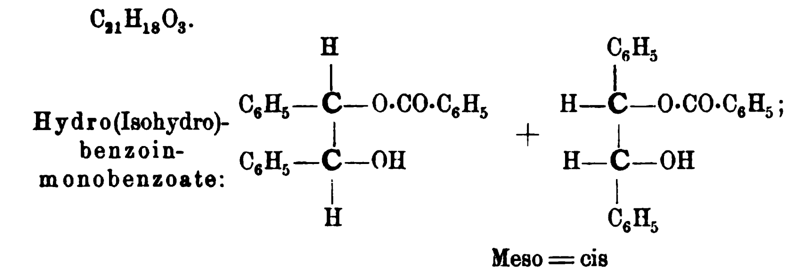
$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-CO \\ \|\quad >O \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CO \end{array}$$

Aus den beiden geometrisch-isomeren Säuren $C_{16}H_{12}O_4$ (s. d.) entsteht nur ein Anhydrid (Fp. 155°) vergl. A. 259, 66.

2) $C_{18}H_{14}O_3$. Truxillsäureanhydride. *Liebermann* und *Sachse*, B. XXVI, 835.

XIII. CnH2n—24 O3.

$C_{21}H_{18}O_3$.



Meso = cis

```
        H                          C6H5
        |                           |
C6H5—C—O·CO·C6H5            H—C—O·CO·C6H5
        |              +            |
     H—C—OH                  C6H5—C—OH
        |                           |
       C6H5                         H
```

Para = trans.

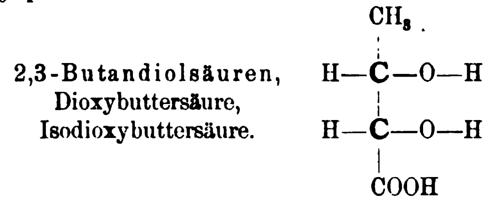
Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 160°; *β*) Fp. 130°.

4. Vier Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2nO4.

1) $C_3H_6O_4$. Glycerinsäure, s. o. p. 206.

2) $C_4H_8O_4$.



Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 74—75°, krystallisiert mit Wasser; *β*) Fp. 45° (?) Syrup. *a*) entsteht aus Crotonsäure, *β*) aus Isocrotonsäure. *Fittig* (A. 268, 7). Die Isomerie kann daher auf dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome beruhen.



3) $C_6H_{12}O_4$.

3,4-Pentandiol-3-Methylsäure, Hexerin-, Isohexerinsäure.

```
        H
        |
CH3 —C—OH
        |
C2H5—C—OH
        |
       COOH
```

Zwei (?) Modifikationen: *a*) Fp. 141⁰, *β*) Fp. 95—96⁰ (*Fittig*, A. 268, 23).

Die Isomerie kann auf dem Vorhandensein zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome beruhen.

4) $C_{18}H_{36}O_4$.

Dioxystearinsäuren

```
            H
            |
C14H19 —C—OH
            |
     HO—C—CH2—COOH
```

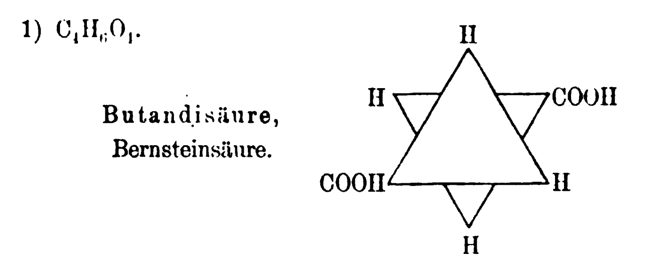
Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 136,5⁰ (125—125,5⁰), *β* = Para: Fp. 77—78⁰.

α entsteht aus Oelsäure, *β* aus Isoölsäure. Ausserdem existiert noch eine dritte aus Elaïdinsäure entstehende Substanz, Fp. 99—100⁰. Nach den oben bei der Oelsäure (s. d.) gegebenen Formeln, scheint die Isomerie von *α* und *β* geometrischer Natur zu sein.

II. $C_nH_{2n-2}O_4$.

1) $C_4H_6O_4$.

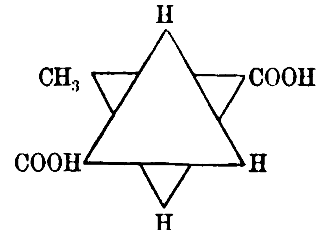
Butandisäure, Bernsteinsäure.



Eine Modifikation: Fp. 180⁰; K = 0,0068 (*Ostwald*, Ph. Ch. III, 282; *Walker*, A. 261, 116; *Walden*, Ph. Ch. VIII, 454), für welche obige Konfiguration aufgestellt wurde. *Bethmann* (Ph. Ch. V. 414), *Bischoff* (B. XXIV, 1065). Umlagerungsversuche erfolglos. Berechnung der Konfiguration: *Sachse*, Ph. Ch. XI, 202.

2) $C_5H_8O_4$.

a) **Methylbutandisäure,** Brenzweinsäure.



Eine Modifikation: Fp. 112° K = 0,0086 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 285; *Walden,* l. c. VIII, 455.

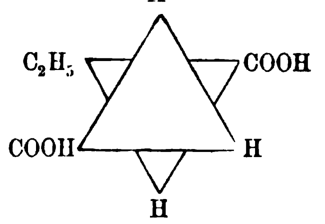
Umlagerungs- und Scheidungsversuche ohne Erfolg: *Bischoff,* B. XXIV, 1065), cf. auch *Walden,* l. c.; Konfiguration, B. XXIV, 1089 und *Sachse,* Ph. Ch. XI, 202.

b) Pentandisäure, Glutarsäure. Fp. 97,5, K = 0,00475 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 283).

Konfiguration: *Bethmann* (Ph. Ch. V, 412).

3) $C_6H_{10}O_4$.

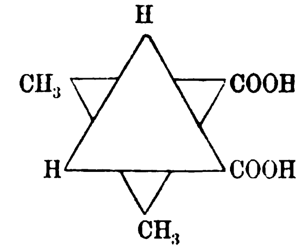
a) Pentansäure-3-Methylsäure, Aethylbernsteinsäure:



Eine Modifikation: Fp. 98°; K = 0,0085 (B. XXII, 1820; Ph. Ch. V, 403; VIII, 456.

Umlagerungsversuche, Scheidungsversuch: *Bischoff* (B. XXIV, 1065). Konfiguration (l. c. 1089) vergl. *Walden* (Ph. Ch. VIII, 457).

b) 2, 2-Dimethylbernsteinsäure, as. Dimethylbernsteinsäure.



Eine Modifikation Fp. 140°. K = 0,0081 (B. XXIII, 1952: Ph. Ch. V, 403.

Umlagerung, Scheidung vergeblich versucht: *Bischoff* (B. XXIII, 3406).

Konfiguration: B. XXVI, 1089.

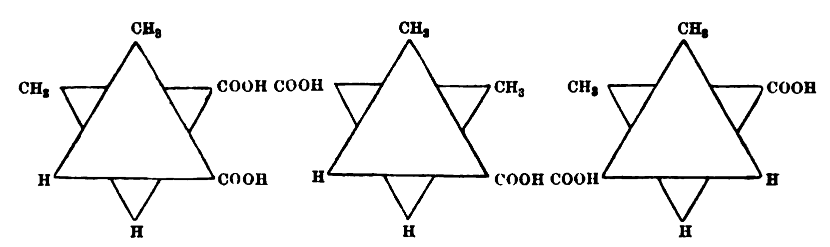
Eine isomere Säure, nicht ganz rein erhalten. Fp. 103° [113°]. K = 0,0114, s. B. XXIII, 3106.

c) α-Methylglutarsäure, s. o. p. 401.

d) Isomannid, β-Mannit, s. o. p. 274.

e) 2, 3-Dimethylbutandisäure, s. Dimethylbernsteinsäure,

Hydropyrocinchonsäure.



Anti = maleïnoid = cis. Para = fumaroid = trans.

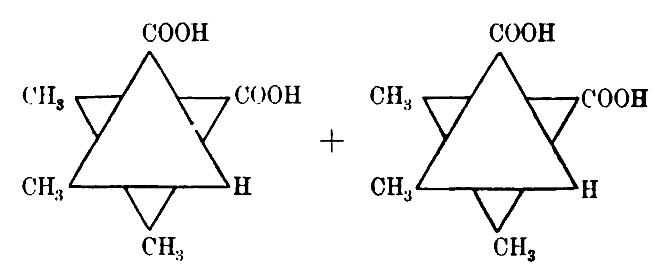
Zwei Modifikationen: α) Para = trans = fumaroid: Fp. 195°; K = 0,0020 (Ph. Ch. VIII, 461; A. 274, 44), β) Anti = cis = maleïnoid. Fp. 123—124°; K = 0,0122—0,0138 (l. c.).

B. XVIII, 843, 1202, 2348; XX, 2736, 2989; XXII, 63, 66, 389, 646; XXIII, 639. XXIV, 1086 (Diskussion der Umlagerungen und Begründung obiger Konfigurationen, *Bischoff*); Berechnung der Konfiguration: *Sachse*, Ph. Ch. XI, 202. — A. 234, 54; 258, 184 (Konfiguration und Erklärung des Uebergangs von α in β, *Baeyer*); A. 274, 43. M. III, 611; XIII, 597. J. r. G. XX, 672. J. pr. [2] 46, 421 (Kritik der Konfigurationen, *Michael*). B. XXVI, 1459 (*Bischoff* und *Walden*: *Michael*'s Einwand zurückgewiesen).

Isodimethylbernsteinsäure Fp. 240—241. *Otto* und *Beckurts*, B. XVIII, 850; *Otto* und *Rössing*, B. XX, 2747.

1) $C_7H_{12}O_4$.

a) Trimethylbutandisäure, Trimethylbernsteinsäure.



Eine Modifikation: Fp. 140°; K = 0,031.

Beweise, dass nur eine Modifikation: *Bischoff,* B. XXIV, 1083. *Auwers, Köbner,* B. XXIV, 1937.

Begründung obiger Konfiguration: *Bischoff,* B. XXIV, 1089. vergl. die folgende Verbindung.

Konfigurationsberechnung: *Sachse,* Ph. Ch. XI, 302.

b) 2, 4-Dimethylpentandisäure, s. Dimethylglutarsäure.

```
       H           H
       |           |
CH3—C—CH2—C—CH3
       |           |
    COOH      COOH
```

Zwei Modifikationen: α) fumaroide = trans = Para, Fp. 128°; K = 0,0055, β) maleïnoid = cis = Anti, Fp. 102—104°, K=0,0055.

B. XXII, 2821; XXIII, 1465, 1600, 3398; XXIV, 461, 1923 (Uebergänge: *Auwers* und *Köbner*).

c) β-Methyladipinsäure, s. o. p. 401.

d) 2-Methylpentansäure-3-Methylsäuren. s. Aethylmethylbernsteinsäuren.

```
          H                      H
          |                      |
C2H5—C—COOH     C2H5—C—COOH
          |                      |
COOH—C—CH3        CH3—C—COOH
          |                      |
          H                      H
       trans.                   cis.
```

Zwei Modifikationen:

α) Fumaroide = trans = Para: Fp. 169—170°, K = 0,021

β) Maleïnoide = cis = Anti: Fp. 84— 85°, K = 0,020.

B. XXII, 1817; XXIV, 1067; J. r. G. 21, 385.

Von den oben gezeichneten Konfigurationssymbolen ist noch je eine enantiomorphe Form denkbar.

5) $C_8H_{14}O_4$.

a) Tetramethylbutandisäure, Tetramethylbernsteinsäure.

```
              CH3
              /\
   CH3 ▽ /  \ ▽ COOH
          /    \
   CH3 /______\ COOH
             ▽
            CH3
```

Eine Modifikation: Fp. 200°, K = 0,0314.

Konfiguration: *Bischoff,* B. XXIV, 1090. *Sachse,* Ph. Ch. XI, 302. A. 274, 48.

b) Hexan-3-4-Dimethylsäuren, s. Diäthylbernsteinsäuren.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_2H_5-\mathbf{C}-COOH \\ | \\ C_2H_5-\mathbf{C}-COOH \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen:

α) = trans = Para = Fumaroide: Fp. 192°, K = 0,025

β) = cis = Anti = Maleïnoid: Fp. 129°, K = 0,034

B. XX, 2991, 3079; XXI, 2090, 3160; XXII, 67, XXIV, 1076; A. 239, 281. A. 274, 45. Umlagerung und Konfigurationen analog den s-Dimethylbernsteinsäuren, s. d.

c) 2,2-Dimethylpentansäure-3-Methylsäure, Aethyldimethylbernsteinsäure. Eine Form, Umlagerung nicht erreicht. B. XXIII, 3410; XXIV, 1050.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_2H_5-\mathbf{C}-COOH \\ | \\ CH_3-\mathbf{C}-COOH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

d) 2-Methylhexansäure-4-Methylsäure, Methyläthylglutarsäure.

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & COOH & \\ & | & & | & \\ H- & \mathbf{C} & -CH_2- & \mathbf{C} & -H \\ & | & & | & \\ & COOH & & CH_3 & \\ & & \text{Para.} & & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ H- & \mathbf{C} & -CH_2- & \mathbf{C} & -H \\ & | & & | & \\ & COOH & & COOH & \\ & & \text{Meso.} & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Para: Fp. 105°, K = 0,0059

β) Meso: Fp. 61°, K = 0,0056.

B. XIII, 652; XXIV, 1054. Zu den gezeichneten Formeln kommt je noch eine enantiomorphe Anordnung.

e) 2-5-Dimethyl-Hexandisäure, s-Dimethyladipinsäure.

$$\begin{array}{cccccc} & H & H & H & H & \\ & | & | & | & | & \\ CH_3- & \mathbf{C} & C- & C & -\mathbf{C} & CH_3 \\ & | & | & | & | & \\ & COOH & H & H & COOH & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 140—141°, K = 0,0042

β) Fp. 74—76°, K = 0,0042.

Zelinsky, Dissertation, Odessa 1891, p. 173.

Anhaltspunkte zur Bestimmung der Konfigurationen (Para und Anti) liegen nicht vor.

6) $C_9H_{16}O_4$.

a) Heptan-2-4-Dimethylsäure, s-Methylpropylglutarsäure.

$$CH_3—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}——\overset{H}{\underset{H}{C}}——\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—C_3H_7$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 44— 52°, K = 0,0059
β) Fp. 101—102°, K = 0,0054.

Bischoff, Tigerstedt, B. XXIII, 1940.

b) 2,2-Dimethylhexansäure-3-Methylsäure, Dimethylpropylbernsteinsäure.

$$C_3H_7—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}——\overset{CH_3}{\underset{COOH}{C}}—CH_3$$

Eine Modifikation (die sich nicht umlagern lässt. *Bischoff,* B. XXIV, 1060.): Fp. 140°, K = 0,055.

c) 2,6-Dimethylheptandisäure, s. α-Dimethyl-pimelinsäure.

$$CH_3—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—CH_2—CH_2—CH_2—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—CH_3$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 71—73°, β) flüssig. *Zelinsky,* (B. XXIV, 4004).

7) $C_{10}H_{18}O_4$.

2,5-Dimethylhexan-3,4-Dimethylsäure.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH—\overset{H}{\underset{COOH}{C}}——\overset{H}{\underset{COOH}{C}}—CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 167—168°
β) Fp. 199—200°.

Hell, Mayer, B. XXII, 57.

So lange die Säuren nicht ineinander übergeführt sind, bleibt es zweifelhaft, ob nicht die eine der Glutarsäurereihe angehört.

8) $C_{12}H_{22}O_4$. Amyloxalat s. o. p. 182.

III. CnH2n—4 O4.

1) $C_4H_4O_2$.

Butendisäuren: Fumarsäure; Maleïnsäure.

```
   H—C—COOH         H—C—COOH
     ||               ||
COOH—C—H            H—C—COOH
   trans.             cis.
```

Zwei Modifikationen:

α) = trans = Fumarsäure, sublimiert bei 200°. K = 0,093.

β) = cis = Maleïnsäure. Fp. 130°. K = 1,17.

van't Hoff-Herrmann (1877, 21) stellten die obigen Formeln auf. *Le Bel* (Bl. 37, 300; s. o. p. 47) begründet dieselben aus der Verwandlung in Trauben- und inaktive (Meso-) Weinsäure. — *van't Hoff* (s. o. p. 48) diskutiert die Formeln auf Grund der Bromierung und Esterifizierung. — *Wunderlich* (1886, 16) stimmt mit den Ansichten *van't Hoff*s überein. — *Wislicenus* (1887, 30 ff.) erklärt den Uebergang von Maleïnsäure in Fumarsäure als Additionsprozess; erörtert die Beziehungen zur Trauben- und Weinsäure im Sinne *Le Bel*'s (p. 35) und erklärt die Umwandlung von Fumarsäure in Maleïnsäure durch Platzwechsel von H und COOH (p. 55). — *Anschütz* (A. 239, 161) diskutiert die Möglichkeit, die Isomerie als auf verschiedene Struktur begründet zu erklären. — *Roser* (A. 240, 133) behandelt dieselbe Frage. — *Michael* (J. pr. [2] 38, 21) weist darauf hin, dass die *Wislicenus*sche Auffassung der Umlagerung aus verschiedenen Gründen als unrichtig zu betrachten sei. — *Wislicenus* (A. 246, 92) erörtert die Beziehungen der beiden Säuren zur Aepfelsäure. — *Lossen* (B. XX, 3310) weist auf die Möglichkeit hin, dass die inaktive Weinsäure eine andere Struktur als die Traubensäure haben könne, wodurch die oben erwähnten Beziehungen zur Fumar- und Maleïnsäure anders gedeutet werden müssten. *Anschütz* (B. XXI, 518) zeigt, dass *Lossen*'s Vermutung unhaltbar ist. — *Anschütz* (A. 254, 168) diskutiert die Frage, ob Maleïnsäure ein Dioxylacton sei. — *Bischoff* (B. XXIII, 1926) weist auf eine spezielle Fassung des Begriffes «Kontaktwirkung» hin zur Erklärung der Umlagerungen ungesättigter Substanzen. — *Wislicenus* (1890, 13) bestimmt den Einfluss der Temperatur und der Zeit auf die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure. *Tanatar* (J. r. G. XXII, 310) beobachtet Umwandlungen, welche den *Wislicenus*'schen Erklärungen widerstreiten. — *Skraup* (M. XII, 107) zeigt neue Umwandlungen und giebt eine neue Theorie der Doppelbindung und der Kontaktwirkung. — *Delisle* (A. 269, 76) lässt es nach seinen Versuchen unentschieden, ob die Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure eine direkte ist oder (bei Einwirkung von Alkali) ihren Weg

über die Aepfelsäure (*Wislicenus*) nimmt. — *Tanatar* (A. 273, 31) diskutiert auf Grund eigener Versuche die Kontroverse *Skraup-Wislicenus*.

Ueber die Salze der beiden Säuren vgl. *Beilstein*'s Org. Chemie, III. Auflage I, 698, 702 und die Abhandlung von *Skraup* (M. XII, 107).

2) $C_5H_6O_4$.

a) Mesaconsäure; Citraconsäure.

trans.	cis.
CH_3—**C**—COOH ‖ COOH—**C**—H	CH_3—**C**—COOH ‖ H—**C**—COOH

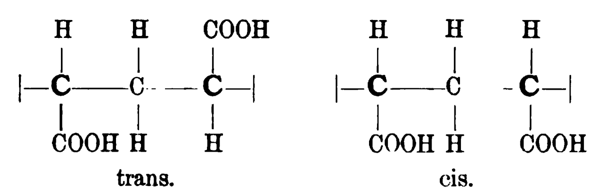
Zwei Modifikationen:

α) = trans = Mesaconsäure: Fp. 202°. K = 0,079.
β) = cis = Citraconsäure: Fp. 80°. K = 0,340.

van't Hoff-Herrmann (1877, 22) stellen die obigen Formeln auf. — *Wislicenus* (1887, 37) erörtert den Uebergang von cis zu trans. — *Bischoff* (B. XXIII, 1935) zeigt, dass beide Säuren aus Chlorpropenyltricarbonsäureester entstehen. *Delisle* (B. XXIV, 3620; A. 269, 88) untersucht die Umwandlung durch Alkalien.

Umwandlung durch Brom: *Fittig* (B. XXVI, 46).

b) 1,2-Cyclopropandimethylsäuren, Trimethylendicarbonsäuren.



Zwei Modifikationen:

α) Fumaroide = trans: Fp. 175° } *Buchner*, (B. XXIII, 703).
β) Maleïnoide = cis: Fp. 139° }

3) $C_6H_8O_4$.

a) Butendisäure-dimethylester, Fumar- und Maleïnsäure-dimethylester.

trans.	cis.
$CH_3O{\cdot}CO$—**C**—H ‖ H—**C**—$COOCH_3$	H—**C**—$COOCH_3$ ‖ H—**C**—$COOCH_3$

Zwei Modifikationen:

α) = trans = Fumarsäure: Fp. 105—107° (102°)
β) = cis = Maleïnsäure: flüssig, Sdp. 205°.

b) Butandisäure-monoäthylester:

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5\cdot O\cdot CO-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-COOC_2H_5 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-COOH & & H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen:

α) = trans = Fumarsäure, leicht schmelzbare Blättchen,
β) = cis = Maleïnsäure, flüssig, Sdp. 225°.

c) 2-Pentensäure-3-Methylsäure, Aethylfumar- und Maleïnsäure, Methylmesacon- und Methylcitraconsäure.

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5-\mathbf{C}-COOH & & C_2H_5-\mathbf{C}-COOH \\ \| & & \| \\ COOH-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen:

α) = trans = Fp. 193—195°, K = 0,094
β) = cis = Fp. 100—101°, K = 0,238.

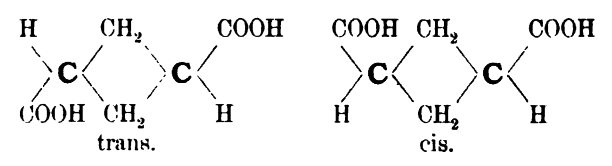
d) 3-Methyl-2-Pentendisäure, Acetcrotonsäuren.

$$\begin{array}{ccc} H-\mathbf{C}-COOH & & H-\mathbf{C}-COOH \\ \| & & \| \\ HO\cdot CO\cdot CH_2-\mathbf{C}-CH_3 & & CH_3-\mathbf{C}-CH_2COOH \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans: Fp. 115—116°
β) = cis: Fp. 141°.

α giebt das Anhydrid von β. *Genvresse,* A. ch. [6], 24, 110.

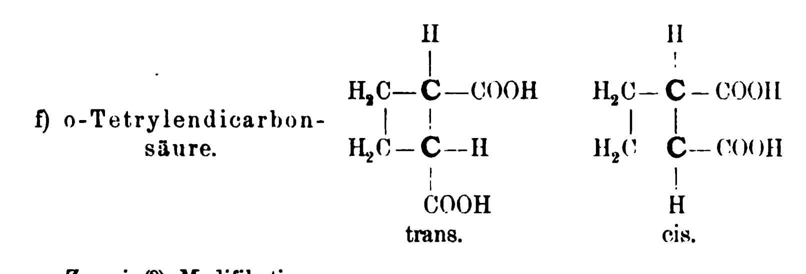
e) Cyclobutan-1,2-Dimethylsäuren, Tetrylendicarbonsäuren.



Zwei (?) Modifikationen: α) = trans (?): Fp. 170—171°
β) = cis (?): Fp. 138—139°.

A. 208, 333; J. r. G., IX, 116; XII, 102; XXII, 285.

f) o-Tetrylendicarbon-säure.



Zwei (?) Modifikationen:

α) Fp. 138—139°. J. r. G., XXII, 285.

β) Fp. 130°, 138°, Soc. 51, 22; J. pr. [2] 45, 480.

4) $C_7H_{10}O_4$.

a) Mesacon- und Citraconsäuredimethylester.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-COOCH_3 & & CH_3-C-COOCH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3O\cdot CO-C-H & & H-C-COOCH_3 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans = Mesaconsäure = Sdp. 212°; β) = cis = Citraconsäure = Sdp. 205°.

b) 2-Hexan-3-Methylsäure, Propyl-Fumar- und Maleïnsäure, Aethyl-Mesacon- und -Citraconsäure.

$$\begin{array}{ccc} C_3H_7-C-COOH & & C_3H_7-C-COOH \\ \| & & \| \\ COOH-C-H & & H-C-COOH \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 172,5—173°, K = 0,093 (*Walden*, B. XXIV, 2035); β) cis = Fp. 92—94°. *Semenow*, J. r. G. XXIII, 439.

5) $C_8H_{12}O_4$.

a) Butendisäurediäthylester, Fumar- und Maleïnsäurediäthylester.

$$\begin{array}{ccc} H-C-COOC_2H_5 & & H-C-COOC_2H_5 \\ \| & & \| \\ C_2H_5O-CO-C-H & & H-C-COOC_2H_5 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans = Sdp. 218° (Fumarsäure); β) = cis = Sdp. 225° (Maleïnsäure).

b) 2-Methyl-5-Hexensäure-(1)-3-Methylsäuren, Methylallylbernsteinsäuren.

```
              H
              |
   CH3 —C—COOH
              |
 C3H5—C—COOH
              |
              H
```

Zwei Modifikationen: α) Para = Fp. 147—148°, K = 0,0243; β) Meso = Fp. 86—87°, K = 0,0233.

Die Konfigurationen sind analog der Methyläthylbernsteinsäure zu denken.

c) Cyclohexan-1,2-dimethylsäuren, Hexahydrophtalsäuren.

```
        CH2                              CH2
 CH2 /    \ C < H                 CH2 /    \ C < H
    |      |    COOH                 |      |    COOH
 CH2 \    / C < H                 CH2 \    / C < COOH
        CH2     COOH                     CH2     H
       trans.                            cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 215°, K = 0,0062; β) cis = Fp. 192°, K = 0,0044. *v. Baeyer,* A. 258, 169; 213, 217.

d) Cyclohexan-1,3-dimethylsäuren, 1,3-Hexamethylendicarbonsäuren, Hexahydroisophtalsäuren.

```
               COOH                              H
                |                                |
 H      CH2 — C — H            H       CH2 — C — COOH
  \    /            \                \    /            \
    C                 CH2              C                 CH2
  /    \            /                /    \            /
 COOH  CH2 — CH2               COOH  CH2 — CH2
        trans.                          cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 118—120°; β) cis = Fp. 161—163°. *Perkin,* Soc. 59, 808.

e) Cyclohexan-1,4-dicarbonsäuren, Hexahydroterephtalsäuren.

```
 COOH  CH2 — CH2   H          H    CH2 — CH2    H
    \  /         \  /             \  /         \  /
      C           C                 C           C
    /  \         /  \             /  \         /  \
 H     CH2 — CH2   COOH       COOH  CH2 — CH2    COOH
         trans.                        cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. gegen 300°; β) cis = Fp. 161—162°. *v. Baeyer,* A. 245, 169; *Herb,* A. 258, 42; *Mackenzie,*

Perkin, Soc. 61, 174. Theorie der Hydroterephtalsäuren, *v. Baeyer,* A. 158, 148.

6) $C_9H_{14}O_4$.

a) 6-Hepten-3,4-Dimethylsäure, Aethylallylbernsteinsäuren.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_2H_5—C—COOH \\ | \\ C_3H_5—C—COOH \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Para = Fp. 163—166°, K = 0,0269; β) Meso = Fp. 108—111°, K = 0,0359.

b) Pyrocamphensäure s. o. p. 331.

7) $C_{10}H_{16}O_4$.

a) Cyclohexan-1,4-dimethylsäuredimethyläther, Hexahydroterephtalsäuredimethyläther.

trans.: H, $COOCH_3$ an C; Ring CH_2, CH_2, CH_2, CH_2; C mit $CH_3O·CO$, H.

cis.: H, $COOCH_3$ an C; Ring CH_2, CH_2, CH_2, CH_2; C mit H, $COOCH_3$.

Zwei Modifikationen: α) trans. — β) cis. Fp. 71°. *v. Baeyer,* A. 245, 171, 173.

b) Camphersäure s. o. p. 383.

8) $C_{11}H_{18}O_4$.

a) Camphersäuremonomethylester s. o. p. 388.

b) Oxycamphocarbonsäure s. o. p. 394.

9) $C_{12}H_{20}O_4$.

a) Camphersäuredimethylester s. o. p. 389.

b) Aethylester s. o. p. 389.

10) $C_{13}H_{22}O_4$.

a) Camphersäuremethyläthylester s. o. p. 390.

b) Oxycamphocarbonsäuremonoäthylester s. o. p. 394.

11) $C_{14}H_{24}O_4$.

a) Camphersäurediäthylester s. o. p. 390.

b) Bernsteinsäuremonomenthylester s. o. p. 351.

IV. $C_nH_{2n-6}O_4$.

1) $C_8H_{10}O_4$.

a) Cyclohexen-1, 2-Dimethylsäuren, Δ-4-Tetrahydrophtalsäuren.

```
      H2                              H2
      C                               C
    /   \                           /   \
H—C       C < H                 H—C       C < H
  ||      |   COOH                ||      |   COOH
H—C       C < H                 H—C       C < COOH
    \   /     COOH                  \   /     H
      C                               C
      H2                              H2
    trans.                           cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 218°, K = 0,0118; β) cis = Fp. 174°, v. *Baeyer*, A. 269, 162.

b) Cyclohexen-1,4-Dimethylsäuren, Δ-2-Tetrahydroterephtalsäuren.

```
   H     COOH              H     COOH
     \ /                     \ /
      C                       C
    /   \                   /   \
CH2       CH            CH2       CH
 |        ||             |        ||
CH2       CH            CH2       CH
    \   /                   \   /
      C                       C
    /   \                   /   \
COOH     COOH              H     COOH
    trans.                    cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. ca. 220°; β) cis = Fp. 150—155°. v. *Baeyer*, A. 251, 307, 308; *Herb*, A. 258, 35.

2) $C_{10}H_{14}O_4$. Camphansäure s. o. p. 395.

3) $C_{14}H_{22}O_4$. Bornylbernsteinsäure s. o. p. 362 u. 364.

4) $C_{24}H_{42}O_4$. Bernsteinsäuredimenthylester s. o. p. 351.

V. $C_nH_{2n-8}O_4$.

1) $C_2H_6O_4$. Protocatechusäure. Ueber die im Verhältnis der Monotropie stehenden physikalisch-isomeren Formen vgl. *Lehmann*, Molekularphysik I, 73, 214.

2) $C_8H_8O_4$.

a) Cyclohexadien-1,2-Dimethylsäuren, Δ-3,5-Dihydrophtalsäuren.

$$H\text{—}C \begin{array}{c} H \\ | \\ C \end{array} \ldots$$

(trans.: Ring H–C=CH–C(H)(COOH)–C(H)(COOH)–CH=C–H; cis.: entsprechend, COOH beider Gruppen auf derselben Seite)

trans. cis.

Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 210°, K = 0,0246; β) cis = Fp. 173—175°. *v. Baeyer*, A. 269, 167.

b) Cyclohexadien-1,4-Dimethylsäuren, Δ-2,5-Dihydroterephtalsäuren.

(trans.: H, COOH an C; H—C=CH, H—C=CH; C mit COOH, H — cis.: H, COOH an C; H—C=CH, H—C=CH; C mit H, COOH)

trans. cis.

Zwei Modifikationen: α) trans, löslich in 310 Tl. kaltem Wasser; β) cis, löslich in 10 Thl. kaltem Wasser, beim Erhitzen verhalten sich beide gleich. *v. Baeyer*, A. 251, 293, 297.

3) $C_9H_{10}O_4$.

Phenylglycerinsäure. C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—COOH

Zwei (?) Modifikationen: vgl. die Kritik *Fittig's* (A. 268, 31) über die Phenylglycerinsäuren verschiedener Herkunft, wonach nur eine Modifikation (Fp. 143—144°) rein erhalten wurde.

4) $C_{10}H_{12}O_4$.

Phenyldioxybuttersäuren. C_6H_5·CH(OH)—CH_2—CH(OH)—COOH

Die Isomerienatur der beiden Säuren ist noch unentschieden. *E. Fischer, Stewart*, B. XXV, 2563.

5) $C_{20}H_{32}O_4$. Saures Bornylcamphorat s. o. p. 262.

VI. CnH2n—10 O4.

1) $C_8H_6O_4$.

Phtalsäure.

```
       H   H
       C   C
      /‾‾‾‾‾\
   HC<       >C—COOH
      \_____/
       C   C—COOH
       H
```

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen, die im Verhältnis der Monotropie stehen: α) stabil, nadelförmig; β) labil, blätterartig. *Lehmann,* Molekularphysik I, 203.

2) $C_{11}H_{12}O_4$.

s-Phenylmethylbernsteinsäuren.

```
        H
        |
C6H5 —C—COOH
        |
CH3 —C—COOH
        |
        H
```

Zwei Modifikationen: α) Fp. 192—193° (Fumaroide, para), K = 0,0372; β) Fp. 170—171° (Maleïnoid, meso), K = 0,0233. *Zelinsky, Buchstab,* B. XXV, 1876. Konfigurationen analog der Aethylmethylbernsteinsäure (s. d.).

3) $C_{12}H_{14}O_4$.

s-Benzylmethylbernsteinsäuren.

```
               H
               |
C6H5—CH2—C—COOH
               |
        CH3—C—COOH
               |
               H
```

Zwei Modifikationen: α) Para = Fp. 160°, K = 0,0219; β) Meso = Fp. 138°, K = 0,0247. *Bischoff, Kuhlberg,* B. XXIII, 1943. Konfiguration siehe bei Aethylmethylbernsteinsäure.

4) $C_{19}H_{18}O_4$.

a) s-Benzyläthylbernsteinsäure.

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH_2-C-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad C_2H_5-C-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Para = Fp. 157,5°, K = 0,0262; β) Meso = Fp. 123,5°, K = 0,0414. *Bischoff, Kuhlberg,* B. XXIII, 655, 1954. Konfigurationen s. o. bei Aethylmethylbernsteinsäuren.

b) Benzyldimethylbernsteinsäure.

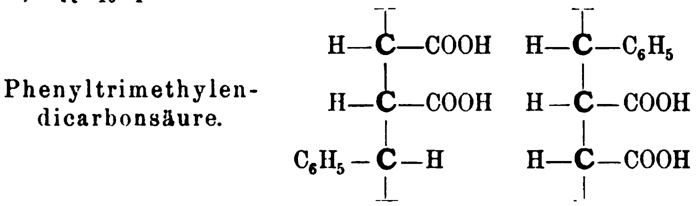
$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5-CH_2-C-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3-C-COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CH_3 \end{array}$$

Eine Modifikation, die sich nicht umlagern lässt. *Bischoff,* B. XXIV, 1062. Fp. 140°, K = 0,046.

5) $C_{24}H_{38}O_4$. Borneolsuccinat s. o. p. 362 ff.

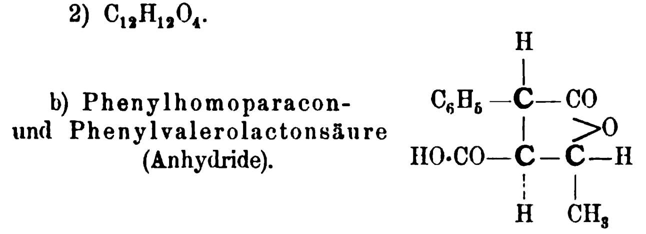
VII. CnH2n—12 O4.

1) $C_{11}H_{10}O_4$.


Phenyltrimethylen-dicarbonsäure.

Versuche die Isomeren darzustellen: *Buchner, Dessauer,* B. XXV, 1147.

2) $C_{12}H_{12}O_4$.


b) Phenylhomoparacon- und Phenylvalerolactonsäure (Anhydride).

Ob die beiden Körper α) Fp. 177° (*Pennfield,* A. 216, 119) und

β) Fp. 167,5° (*Weltner*, B. XVIII, 791) im Verhältnis der geometrischen Isomerie stehen, ist nicht aufgeklärt.

3) $C_{18}H_{24}O_4$.

α) a-Oxycamphocarbonsäuremonobenzylester s. o. p. 395.

β) b-Phtalsäuremonomenthylester s. o. p. 351.

4) $C_{30}H_{48}O_4$ Bornylcamphorat s. o. p. 362 ff.

VIII. CnH2n—14 O4.

1) $C_{16}H_{18}O_4$.

Hydro- und Isohydroanisäure.

```
                 H
                 |
CH3O·C6H4—C—OH
                 |
        HO—C—C6H4·OCH3
                 H
```

Zwei Modifikationen: α) rhombische Tafeln Fp. 168° (172°); β) kleine Prismen Fp. 110° (125°). Die Konfigurationen wären analog der Verbindung $C_{16}H_{14}O_4$ zu konstruieren.

2) $C_{18}H_{22}O_4$. Bornylphtalsäure s. o p. 362.

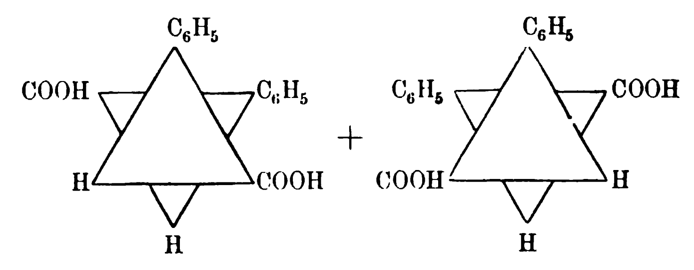
3) $C_{26}H_{38}O_4$. Dicampherresorcin s. o. p. 380.

4) $C_{28}H_{24}O_4$. Phtalsäuredimenthylester s. o. p. 352.

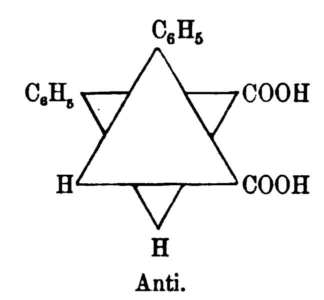
IX. CnH2n—18 O4.

1) $C_{16}H_{14}O_4$.

Dibenzyldicarbonsäuren, s-Diphenylbernsteinsäuren.



Para.



Anti.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 229° = Para = trans, K = 0,020; β) Fp. 183° (220°) = Anti = cis, K = 0,026. Umlagerungen siehe B. XIV, 1802, XXIII, 117; A. 258, 90; 259, 67. Ferner B. XXV, 300.

2) $C_{18}H_{18}O_4$.

Hydro- und Isohydrobenzoin-diacetate.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5—C—O—CO—CH_3 \\ | \\ C_6H_5—C—O—CO—CH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

Drei Modifikationen: α) monokline Prismen, Fp. 134°; β) Blättchen, Fp. 117—118°; γ) rhombische Prismen, Fp. 105—106°; vergl. *Lehmann*, Molekularphysik, I, 200. — Konfiguration für alle drei Modifikationen s. o. bei Hydrobenzoin $C_{14}H_{14}O_2$. p. 460.

3) $C_{20}H_{22}O_4$.

s-Diphenylbernsteinsäure-diäthylester.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5—C—COOC_2H_5 \\ | \\ C_6H_5—C—COOC_2H_5 \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 84°; β) Fp. 140—141°. *Anschütz* und *Bendix*, A. 259, 73.

Konfigurationen siehe unter $C_{16}H_{14}O_4$.

4) $C_{28}H_{38}O_4$. Borneolphtalat s. o. p. 362.

X. CnH2n—20 O4.

1) $C_{15}H_{10}O_4$.

Benzil-o-carbonsäure. $C_6H_5—CO—CO—C_6H_4—COOH$.

Zwei Modifikationen: α) gelb, Fp. 141,5°; β) weiss, Fp. 125—130°. Uebergänge und Diskussion der Isomerie: B. XXIII, 1345 und 2081.

2) $C_{16}H_{12}O_4$.

1,2-Diphenylbutendisäuren.

Stilbendicarbonsäuren, Diphenylfumar- und Diphenylmaleïnsäuren.

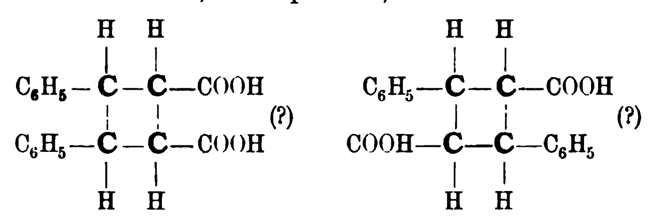
trans.	cis.
$C_6H_5—C—COOH$	$C_6H_5—C—COOH$
‖	‖
$HO·CO—C—C_6H_5$	$C_6H_5—C—COOH$

Nur die Trans-Form ist in freiem Zustand bekannt: Fp. 260°. Die Cis-Säure zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. s. d.

Anschütz und *Bendix* (259, 66) fanden, dass keine der Methoden, durch welche sich Maleïnsäure in Fumarsäure überführen lässt, geeignet ist, aus dem Anhydrid der cis-Säure, die trans-Säure zu erzeugen. Danach scheint ihnen die Existenz der trans-Säure zweifelhaft.

3) $C_{18}H_{16}O_4$.

Truxill-, Isoatropasäuren, Dizimmtsäuren.



Liebermann diskutiert (B. XXIII, 2516) die Stereoisomeriefälle für obige Formeln, klassifiziert aber die verschiedenen Truxillsäuren noch nicht. Vergl. B. XXI, 2346; XXII, 124, 682, 782, 2253, 2256; XXIII, 2516; XXV, 91; XXVI, 835. Ph. Ch. VI, 317; (K-Werte).

4) $C_{20}H_{20}O_4$.

Truxillsäuremethylester, B. XXV, 91. α) Fp. 174°; β) Fp. 76°.

5) $C_{22}H_{24}O_4$.

Truxillsäureäthylester. B. XXV, 91. α) Fp. 174°; β) Fp. 47—48°.

6) $C_{25}H_{30}O_4$. Oxycamphocarbonsäuredibenzylester, s. o. p. 395.

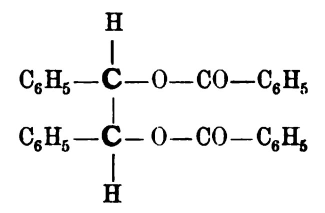
XI. CnH2n—22 O4.

$C_{18}H_{14}O_4$. Tetrahydrodicumarin, s. $C_{18}H_{18}O_6$.

XII. CnH2n—26 O4.

$C_{28}H_{22}O_4$.

Hydrobenzoïn- und Isohydrobenzoïndibenzoate.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 247°; β) Fp. 185—186°. Konfigurationen wären analog der Dimethylbernsteinsäure zu konstruieren, s. $C_6H_{10}O_4$.

XIII. $C_{30}H_{34}O_4$. Lactone der Santonon- und Isosantononsäure, s. $C_{15}H_{20}O_3$.

5. Fünf Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O5.

1) $C_5H_{12}O_5$. a) Arabit, s. o. p. 249.
b) Xylit, s. o. p. 254.
c) Adonit, s. o. p. 254.

2) $C_6H_{14}O_5$. a) Rhamnit, s. o. p. 252.
b) Fucose, s. o. p. 252.
c) Quercit, s. o. p. 257.
d) Rhamnose, s. o. p. 250.

II. CnH2nO5.

1) $C_5H_{10}O_5$. a) Arabinose, s. o. p. 246, 249.
b) Xylose, s. o. p. 252.

2) $C_{18}H_{36}O_5$.

Trioxystearinsäuren. $C_{17}H_{32}(OH)_3COOH$.

Mangold (M. 13, 326) berücksichtigt die Stereochemie bei der Erforschung der Konstitution dieser Säuren, die in je zwei Isomeren auftreten: aus Oelsäure: α) Fp. 137—140; β) Fp. 100—114° *Dieff* (J. pr. [2] 39, 341) aus Elaïdinsäure: α) Fp. 117—120°; β) Fp. 113—116° (*Mangold*). Vergl. zu dieser Frage die oben für die Oelsäure gegebene Konfiguration, s. $C_{18}H_{34}O_2$. Ausserdem M. IX, 476; X, 199.

III. $C_nH_{2n-2}O_5$.

1) $C_4H_6O_5$. Butanoldisäure, Aepfelsäure, s. o. p. 208.

2) $C_5H_8O_5$.

a) 2-Methyl-3-Butanoldisäure, β-Methyläpfelsäure.

```
        H
        |
HO—C—COOH
        |
CH₃—C—COOH
        |
        H
```

Die Isomerie der verschiedenen Säuren ist noch nicht aufgeklärt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass von obiger Formel zwei inaktive Repräsentanten erhältlich sein müssen. Vergl. *W. Wislicenus,* B. XXV, 199, 1484, ferner A. 157, 41, J. r. G., VII, 143. J. pr. [2] 46, 293.

b) Methoxybernsteinsäure, s. o. p. 214.

c) Oxyglutarsäure, s. o. p. 222.

d) Arabonsäurelacton, s. o. p. 247.

e) Ribonsäurelacton, s. o. p. 248.

3) $C_6H_{10}O_5$. a) Gluconsäurelacton, s. o. p. 268.

b) Saccharin, s. o. p. 255, 256, 257.

c) Rhamnonsäurelacton, s. o. p. 251.

d) Milchsäureesteranhydrid, s. o. p. 191.

e) Aethoxybernsteinsäure, s. o. p. 215.

4) $C_7H_{10}O_5$. Shikiminsäure, s. o. p. 244.

IV. $C_nH_{2n-4}O_5$.

1) $C_7H_{10}O_5$.

Dioxydimethylglutarsäure-monolacton.

```
     H            COOH
     O             |
CH₃—C—CH₂—C—CH₃
     |             |
     CO — — —O
```

Ueber die stereochemischen Beziehungen dieses Körpers vergl. *Bischoff,* B. XXIV, 1079; *Auwers, Kauffmann,* B. XXV, 32223.

2) $C_{10}H_{16}O_5$. a) Cineolsäure, s. o. p. 357.

b) Oxycamphersäure, s. o. p. 395.

V. CnH2n—6 O5.

1) $C_5H_4O_5$. Hydrocroconsäuren: Isomerie nicht aufgeklärt. B. XIX, 297; XX, 1619; A. 124, 36.

2) $C_6H_6O_5$. Oxymuconsäuren: Isomerie nicht aufgeklärt. B. XVI, 1085; M. 9, 444.

3) $C_{12}H_{18}O_5$. Menthondicarbonsäure, s. o. p. 353.

4) $C_{14}H_{22}O_5$. Pinolglycoldiacetat, s. o. p. 269.

5) $C_{16}H_{26}O_5$. Pinolglycoldipropionat, s. o. p. 369.

V. CnH2n—16 O5.

$C_{27}H_{38}O_5$. Salicylsäurecampher, s. o. p. 381.

VII. CnH2n—24 O5.

$C_{18}H_{10}O_5$. Aethylenbenzoyl-o-Carbonsäureanhydride. Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 200—202°; *β*) Fp. 228—230°. Diskussion der Struktur: *Roser*, B. XVIII, 3116.

6. Sechs Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O6.

1) $C_6H_{14}O_6$. a) Mannit, s. o. p. 274, 277, 278 (*α*-Acrit).
b) Sorbit, s. o. p. 288, 289.
c) Dulcit, s. o. p. 294.

2) $C_7H_{16}O_6$. Rhamnohexit, s. o. p. 289.

II. CnH2n O6.

1) $C_5H_{10}O_6$. a) Arabonsäure, Tetraoxyvaleriansäure, s. o. p. 247.
b) Ribonsäure, s. o. p. 248.
c) Xylonsäure, s. o. p. 254.

2) $C_6H_{12}O_6$. a) Mannose, s. o. p. 275, 276, 278.
b) Galactose, s. o. p. 279, 282.
c) Talose, s. o. p. 282.
d) Fructose, Lävulose, s. o. p. 283, 287 (*α*-Acrose).
e) Sorbose, s. o. p. 287.
f) Inosit, s. o. p. 295.
g) Glucose, s. o. p. 261 ff., 268, 269.
h) Gulose, s. o. p. 271, 273.
i) Rhamnonsäure, s. o. p. 251.
k) Saccharinsäure, s. o. p. 255, 256.

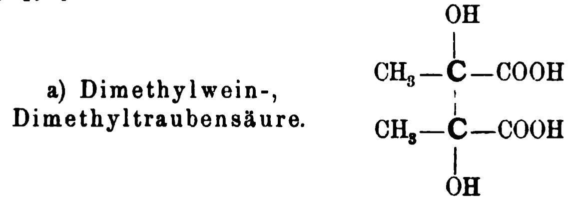
3) $C_7H_{14}O_6$. Rhamnohexose, s. o. p. 289.

III. $C_nH_{2n-2}O_6$.

1) $C_4H_6O_6$. 2,3-Butandioldisäuren. Weinsäuren, s. o. p. 227, 240, 241, 244.

2) $C_6H_{10}O_6$.

a) Dimethylwein-, Dimethyltraubensäure.



Zwei Modifikationen: *α*) Anti = cis: Syrup (A. 188, 315); *β*) Para = trans, Fp. 178—179°, krystallisiert wie Traubensäure mit H_2O (A. 249, 208).

b) Weinsäuredimethylester, s. o. p. 238, 241.

c) Traubensäuredimethylester, s. o. p. 242.

d) Gulonsäurelacton, s. o. p. 273.

e) Mannonsäurelacton, s. o. p. 277.

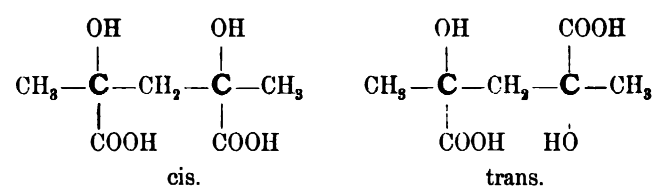
f) Galactonsäurelacton, s. o. p. 281, 283.

g) Glucoson, s. o. p. 267.

h) Gulonsäurelacton, s. o. p. 272.

2) $C_7H_{12}O_6$.

a) 2, 4-Dimethyl-2, 4-Pentandiolsäure. Dioxydimethylglutarsäure.



Eine Modifikation: Fp. 98—99°, enantiomorphe Krystalle (Cis-Form). Die Trans-Form scheint nur als Lacton $C_7H_{10}O_5$ (s. d.) zu existieren. B. XXIII, 1614; XXIV, 461, 1079, 4015; XXV, 3224.

b) Rhamnohexonsäurelacton, s. o. p. 290.

c) Chinasäure, s. o. p. 257.

3) $C_8H_{14}O_6$. a) Weinsäurediäthylester, s. o. p. 238.
b) Traubensäuredimethylester, s. o. p. 243.

4) $C_{10}H_{18}O_6$. a) Weinsäuredipropyl- und isopropylester, s. o. p. 238.
b) Dioxysebacinsäure, vergl. B. XX, 2888.

5) $C_{12}H_{22}O_6$. Weinsäurediisobutylester, s. o. p. 238.

IV. CnH2n—4 O6.

1) $C_6H_8O_6$. Gluconsäurelacton, s. o. p. 270.

2) $C_7H_{10}O_6$.

α-*β*-*γ*-Butenyltricarbonsäure.

```
             H
             |
      CH3 —  C —COOH
             |
HO·CO—CH2 —  C—COOH
             |
             H
```

Zwei Modifikationen: *α*) Para = trans. Fp. 184°; *β*) Meso = cis. Fp. 133°.

Die Umlagerungen sind analog denen der Dialkylbernsteinsäuren, *Weidel, Hoff* (M. XIII, 593). Die Konfigurationen sind analog denen der Methyläthylbernsteinsäuren zu konstruieren, s. $C_7H_{12}O_4$. Vergl. *Auwers, Köber, Meyenberg,* B. XXIV, 2891.

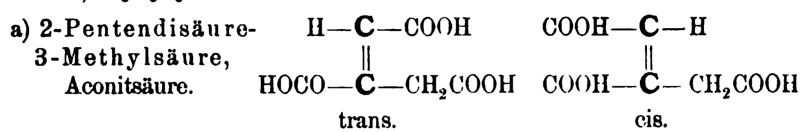
3) $C_9H_{14}O_6$. Camphoronsäure, s. o. p. 369.

4) $C_{10}H_{16}O_6$. Die Konstitution der sogenannten zwei Tetramethyltricarballylsäuren steht noch nicht ganz fest. *Bischoff* und *Walden* (B. XXIII, 664. Ph. Ch. X, 566).

V. CnH2n—6 O6.

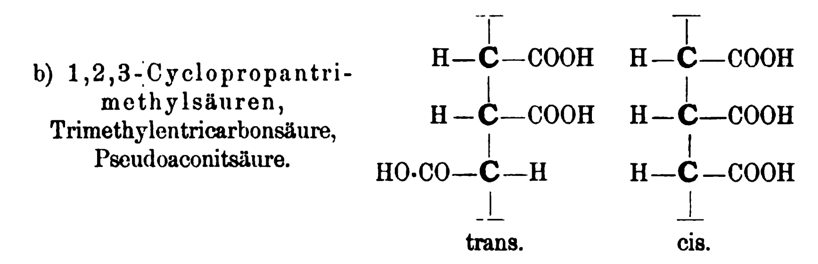
1) $C_6H_6O_6$.

a) 2-Pentendisäure-3-Methylsäure, Aconitsäure.



van't Hoff-Herrmann (1877, 23) halten es für möglich, dass die Aceconitsäure (A. 135, 306) das geometrisch Isomere der Aconitsäure sei. *Easterfield* (Soc. 61, 1010) erklärt die Aconitsäure für die «cis-», *Walden*, Ph. Ch. X, 571, für die «trans»-Modifikation.

b) 1,2,3-Cyclopropantrimethylsäuren, Trimethylentricarbonsäure, Pseudoaconitsäure.



Zwei Modifikationen: α) trans = Fp. 220°; β) cis = Fp. 150—153°. Erörterung der Isomerie: *Buchner,* Dissertation p. 106.

c) Mannozuckersäurelactone s. o. p. 293.

2) $C_{10}H_{14}O_6$. Camphensäure s. o. p. 331.

3) $C_{13}H_{20}O_6$.

Butylen-α-α-β-tricarbonsäuretriäthylester.

$$\begin{array}{ccc} CH_3—C—H & \qquad & H—C—CH_3 \\ \| & & \| \\ (C_2H_5OCO)_2CH—C—COOC_2H_5 & & (C_2H_5OCO)_2CH—C—COOC_2H_5 \\ \text{Anti.} & & \text{Syn.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Anti: Sdp. 277,5°, sp. G. 1,1020 bei 15°; β) Syn: Sdp. 283—284°, sp. G. 1,0810 bei 15°. *J. A. Wislicenus,* Dissertation, 46.

VI. CnH2n — 10 O6.

$C_{10}H_{10}O_6$.

a) Hemipinsäure. $C_6H_2\begin{cases} O—CH_3 \\ O—CH_3 \\ COOH \\ COOH \end{cases}$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 159—160°; β) 177—178°. Dieselben können ineinander übergeführt werden: *Perkin,* Soc. 55, 63.

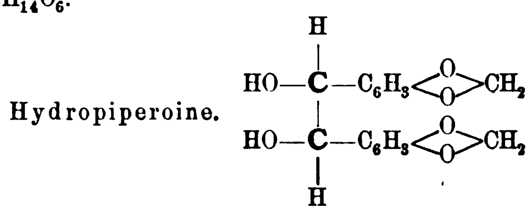
b) Hydropyromellitsäure. $C_6H_7\begin{cases} COOH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$

Zwei Modifikationen, deren Isomerie noch nicht aufgeklärt ist. A. Spl. 7, 38; 166, 337.

VII. CnH2n—18 O6.

1) $C_{16}H_{14}O_6$.

Hydropiperoine.



Drei (?) Modifikationen: *a)* Hydropiperoin: Fp. 202°; *β)* Isohydropiperoin: Fp. 135°; *γ)* wird *β* einmal geschmolzen, so schmilzt es nach dem Erstarren bei 132°. Ueber die Konfigurationen für drei Fälle s. o. Hydrobenzoin p. 459. Litteratur: *Beilstein's* Handbuch.

2) $C_{18}H_{18}O_6$.

Hydrocumarinsäure:

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{H} \\
| \\
\mathrm{COOH{-}C{-}CH_2C_6H_4OH} \\
| \\
\mathrm{COOH{-}C{-}CH_2C_6H_4OH} \\
| \\
\mathrm{H}
\end{array}
$$

Zwei (?) Modifikationen, deren Natur noch nicht endgültig aufgeklärt ist: *Fittig,* A. 255, 284.

VIII. CnH2n—22 O6.

$C_{30}H_{38}O_6$. Santononsäure (Fumaroid) und Isosantononsäure (Maleïnoid). Konfigurationssymbole analog $C_{15}H_{20}O_3$ s. d.

7. Sieben Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O7.

$C_7H_{16}O_7$. Mannoheptit, s. o. p. 301.
Glucoheptit s. o. p. 298.

II. CnH2n O7.

1) $C_6H_{12}O_7$.
a) i-Gulonsäure s. o. p. 273.
b) Mannonsäure s. o. p. 261, 277, 278.
c) Galactonsäure s. o. p. 281, 282.
d) Talonsäure s. o. p. 281.
e) Gluconsäure s. o. p. 267, 269, 270.
f) Glucoronsäure s. o. p. 270.
g) Gulonsäure s. o. p. 272.

2) $C_7H_{14}O_7$. a) Glucoheptose s. o. p. 297 und 299.
b) Mannoheptose s. o. p. 300.
c) Rhamnohexonsäure s. o. p. 290.

3) $C_8H_{16}O_7$. Rhamnoheptose s. o. p. 303.

III. $C_nH_{2n-2}O_7$.

1) $C_5H_8O_7$. Trioxyglutarsäure, Isodulcitsäure s. o. p. 248.

2) $C_6H_{10}O_7$. Saccharonsäure s. o. p. 255.

3) $C_7H_{12}O_7$. a) Glucoheptonsäurelacton s. o. p. 297 und 298.
b) Galactosecarbonsäurelacton s. o. p. 299.
c) Fructosecarbonsäurelacton s. o. p. 300.

4) $C_8H_{14}O_7$. Rhamnoheptonsäurelacton s. o. p. 302.

IV. $C_nH_{2n-4}O_7$.

1) $C_6H_8O_7$. Zuckerlactonsäure s. o. p. 290.

2) $C_9H_{14}O_7$. Oxycamphoronsäure s. o. p. 396.

V. $C_nH_{2n-8}O_7$.

1) $C_8H_8O_7$. a) Diacetylweinsäureanhydrid s. o. p. 238.
b) Diacetyltraubensäureanhydrid s. o. p. 243.

2) $C_{14}H_{20}O_7$. Benzalglucoheptit s. o. p. 298.

VI. $C_nH_{2n-12}O_7$.

$C_{15}H_{18}O_7$. Monobenzoylweinsäurediäthylester s. o. p. 239.
Monobenzoyltraubensäurediäthylester s. o. p. 243.

VII. $C_nH_{2n-14}O_7$.

$C_{18}H_{12}O_7$. Dibenzoylweinsäureanhydrid s. o. p. 239.

8. Acht Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. $C_nH_{2n+2}O_8$.

$C_8H_{18}O_8$. a) Glucooctit s. o. p. 305.
b) Mannoctit s. o. p. 306.

II. Cn H2n O8.

1) $C_7H_{14}O_8$. a) Mannoheptonsäure s. o. p. 300 und 302.
b) Glucoheptonsäure s. o. p. 297 und 298.
c) Galactosecarbonsäure s. o. p. 299.
d) Fructosecarbonsäure s. o. p. 300.

2) $C_8H_{16}O_8$. a) Rhamnoheptonsäure s. o. p. 302.
b) Glucoctose s. o. p. 304.
c) Mannoctose s. o. p. 306.

III. Cn H2n—2 O8.

1) $C_6H_{10}O_8$. a) Zuckersäure s. o. p. 290 und 291.
b) Isozuckersäure s. o. p. 291.
c) Mannozuckersäure s. o. p. 292.
d) Alloschleimsäure s. o. p. 293.
e) Schleimsäure s. o. p. 293.
f) Taloschleimsäure s. o. p. 294.

2) $C_8H_{14}O_8$. a) Glucooctonsäurelacton s. o. p. 304 und 305.
b) Mannoodonsäurelacton s. o. p. 306.

3) $C_9H_{16}O_8$. Rhamnooctonsäurelacton s. o. p. 306.

4) $C_{10}H_{18}O_8$. Isozuckersäurediäthylester s. o. p. 291.

IV. Cn H2n—4 O8.

$C_7H_{10}O_8$. Pentoxypimelinsäurelacton s. o. p. 299.

V. Cn H2n—6 O8.

1) $C_8H_{10}O_8$. Diacetylweinsäure s. o. p. 238.

2) $C_{10}H_{14}O_8$. a) Diacetylweinsäuredimethylester s. o. p. 239, 241.
b) Diacetyltraubensäuredimethylester s. o. p. 243.

3) $C_{12}H_{18}O_8$. a) Diacetylweinsäurediäthylester s. o. p. 239, 244.
b) Diacetyltraubensäurediäthylester s. o. p. 243.

4) $C_{14}H_{22}O_8$. Diacetylweinsäuredipropylester s. o. p. 239.

5) $C_{16}H_{26}O_8$. Diacetylweinsäurediisobutylester s. o. p. 239.

VI. CnH2n—8 O8.

$C_7H_6O_8$.

α) cis 1,2,3-, trans 1-Trimethylentetracarbonsäure,

β) cis 1,2-, trans 1,3-Trimethylentetracarbonsäure.

```
      |                    |
COOH—C—COOH      COOH—C—COOH
      |                    |
   H—C—COOH         H—C—COOH
      |                    |
   H—C—COOH      COOH—C—H
      |                    |
      α                    β
```

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 95—100°; *β*) Fp. (entwässert) 196—198°. B. XVII, 1652, XVIII, 2584; A. 229, 91; Soc. 47, 823; Ph. Ch. II, 903.

VII. CnH2n—2 O8.

$C_{18}H_{14}O_8$. Dibenzoylweinsäure s. o. p. 240.
$C_{20}H_{18}O_8$. Dibenzoylweinsäuredimethylester s. o. p. 240.
$C_{22}H_{22}O_8$. Dibenzoylweinsäurediäthylester s. o. p. 240.
$C_{26}H_{30}O_8$. Dibenzoylweinsäurediisobutylester s. o. p. 240.

9. Neun Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n+2 O9.

$C_9H_{20}O_9$. Gluconpremium, s. o. p. 307.

II. CnH2n O9.

1) $C_8H_{16}O_9$. a) Glucooctonsäure, s. o. p. 304 und 305.
b) Mannooctonsäure, s. o. p. 306.

2) $C_9H_{18}O_9$. a) Rhamnooctonsäure, s. o. p. 305.
b) Glucononose, s. o. p. 307.
c) Mannononose, s. o. p. 308.

III. CnH2n—2 O9.

1) $C_7H_{12}O_9$. Pentoxypimelinsäure, s. o. p. 299.
2) $C_9H_{16}O_9$. Mannonononsäurelacton, s. o. p. 307.

IV. CnH2n—18 O9.

$C_{28}H_{38}O_9$. a) Rohrzuckeroctoacetat, s. o. p. 314.
b) Octoacetylmilchzucker, s. o. p. 318.
c) Octoacetylmaltose, s. o. p. 320.

10. Zehn Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

CnH2n—2 O10.

$C_9H_{18}O_{10}$. Glucononononsäure, s. o. p. 307.
Mannonononsäure, s. o. p. 307.

11. Elf Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—2 O11.

$C_{12}H_{22}O_{11}$.
a) Isomaltose, s. o. p. 321.
b) Maltose, s. o. p. 319.
c) Melezitose, s. o. p. 321.
d) Melibiose, s. o. p. 321.
e) Milchzucker, s. o. p. 314.
f) Parasaccharose, s. o. p. 321.
g) Rohrzucker, s. o. p. 309.
h) Trehalose, s. o. p. 321.

II. CnH2n—10 O11.

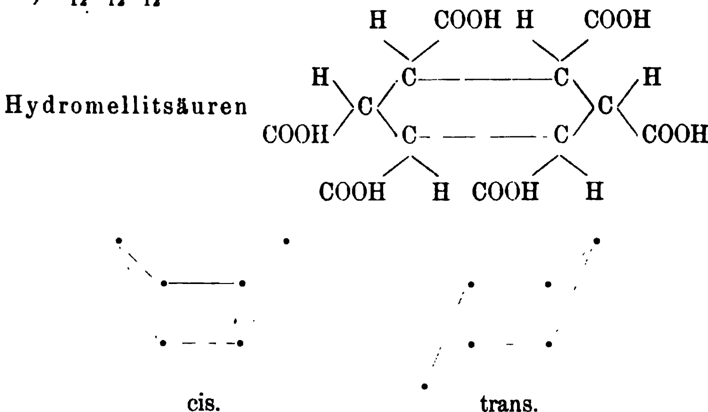
$C_{16}H_{22}O_{11}$.
a) Pentacetylglucose, s. o. p. 265.
b) Pentacetylgalactose, s. o. p. 280.
c) Pentacetylllävulose, s. o. p. 286.

12. Zwölf Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—12 O12.

1) $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Hydromellitsäuren



Zwei Modifikationen: *a*) undeutliche Krystalle, *β*) vierseitige Prismen. *a* geht beim Erhitzen mit Salzsäure in *β* über. A. Spl. 7, 43.

Die Erklärung, warum nur zwei Säuren existieren, würde analog wie die für die Benzolhexachloride (s. d.) durch obige Symbole aus der dynamischen Isomerie sich ergeben. Anderweitige Erklärungen s. *van't Hoff* (La chimie dans l'espace 1875, 40). *Herrmann,* B. XXI, 1955. *Sachse,* B. XXIII, 1363. Ph. Ch. X, 204.

2) $C_{18}H_{24}O_{12}$. Inosithexaacetylester, s. o. p. 295.

II. **CnH2n—60 O12.**

$C_{48}H_{36}O_{12}$. Inosithexabenzoylester, s. o. p. 295.

13. Dreizehn Atome Sauerstoff enthaltende Verbindungen.

CnH2n—2 O13.

$C_{13}H_{24}O_{13}$. a) Lactosecarbonsäure, s. o. p. 314.
b) Maltosecarbonsäure, s. o. p. 319.

14. Vierzehn Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung.

$C_{21}H_{30}O_{14}$. Heptacetylglucoheptit, s. o. p. 298.

15. Sechszehn Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung.

$C_{18}H_{32}O_{16}$. Raffinose, s. o. p. 321.

16. Neunzehn Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung.

$C_{28}H_{38}O_{19}$. Octacetyldiglucose, s. o. p. 265.

F. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor enthalten.

1. CnHmOCl.

I. **CnH2n—1 OCl.**

1) C_5H_9OCl. Valerylchlorid, s. o. p. 184.

2) $C_7H_{13}OCl$. Chloressigsäureamylester, s. o. p. 182.

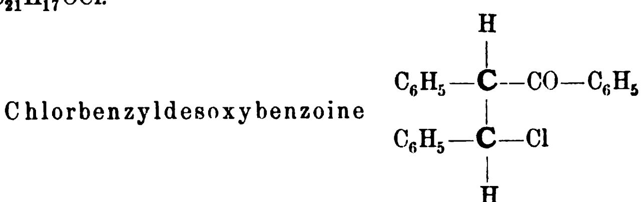
II. **CnH2n—5 OCl.**

$C_{10}H_{15}OCl$. Chlorcampher, s. o. p. 376.

III. CnH2n—25 OCl.

$C_{21}H_{17}OCl$.

Chlorbenzyldesoxybenzoine



Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 180—182°, *β*) nicht ganz rein erhalten, Fp. 165—167°. *Klages* und *Knoevenagel*, B. XXVI, 448.

2. CnHmOCl2.

CnH2n—6 OCl2.

$C_{10}H_{14}OCl_2$. Dichlorcampher, s. o. p. 377.

3. CnHmOCl3.

CnH2n—7 OCl3.

$C_{10}H_{13}OCl_3$. Trichlorcampher, s. o. p. 377.

4. CnHmOCl6.

CnH2n—8 OCl6.

1) C_4OCl_6.
1,4-Oxyhexachlor-2-Buten,
Dichlormaleïntetrachlorid.

$Cl_3C—C—Cl$ / ‖ / $Cl—C—CO—Cl$ trans. $Cl—C—CCl_3$ / ‖ / $Cl—C—COCl$ (?)

Zwei Modifikationen: *α*) flüssig, *β*) Fp. 41°.

Kander bezeichnet beide Körper als Derivate der Maleïnsäure. Vielleicht besteht die Isomerie im Sinne obiger Formeln oder sie beruht auf der verschiedenen Lage der Doppelbindung, wie sie von *Baeyer* am Hydrobenzol, von *Zincke* (B. XXIII, 2212) an den Verbindungen:

2) C_5OCl_6: $ClC—CCl_2$ / ‖ >CO / $ClC—CCl_2$ und $ClC=C(Cl)$ / | >CO / $ClC—C(Cl_2)$

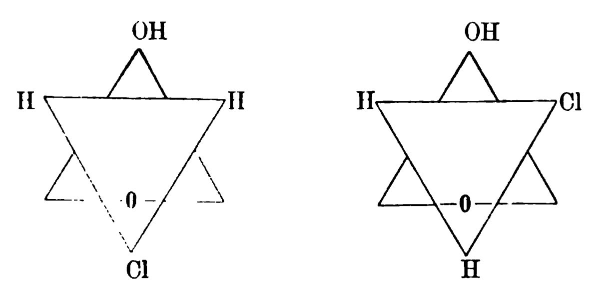
beobachtet worden sind.

5. CnHmO2Cl.

I. CnH2n—1 O2Cl.

$C_2H_3O_2Cl$.

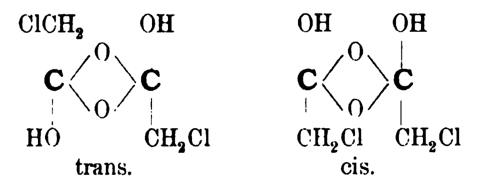
Chloräthansäure, Monochloressigsäure.



Zwei (?) Modifikationen: *α*) Fp. 62,5—63,2° stabil, *β*) Fp. 52—52,5° labil.

Tollens (B. XVII, 665). *Lehmann,* Molekularphysik, I, 198. *Tanatar* (J. r. G. XXIV, 694).

Die dynamische Isomerie wäre aus obigen Symbolen ersichtlich. Sollten die Körper im festen Aggregatzustand ein und dasselbe Molekulargewicht und zwar das doppelte obiger Formel besitzen, so würde unter der Annahme, die beiden Molekeln seien in der Weise verkettet, wie dies z. B. für saure essigsaure Salze angenommen wird, die Isomerie als «trans» und »cis» im Sinne der folgenden Schemata erklärbar sein:



II. CnH2n—3 O2Cl.

1) $C_3H_3O_2Cl$.

3-Chlor-2-Propensäure, *β*-Chloracrylsäure.

Cl—**C**—H
‖
H—**C**—COOH
trans.

Eine Modifikation — Fp. 65° — für welche *Wislicenus* (1887, 41) auf Grund ihrer Bildung aus Propiolsäure die «trans»-Konfiguration ableitet.

2) $C_4H_5O_2Cl$.

a) 2-Chlor-2-Butensäuren
α-Chlorcrotonsäuren.

$$\begin{array}{cc} CH_3-\mathbf{C}-H & H-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & \| \\ Cl-\mathbf{C}-COOH & Cl-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans = α-Chloriso = α-Chlorallocrotonsäure. Fp. 66,2—66,5°. K = 0,158. β) = cis = α-Chlorcrotonsäure. Fp. 99,2°. K = 0,072 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 244).

Wislicenus (1887, 43) begründet obige Konfigurationen. — *Michael* (Am. IX, 219) stellt die trans-Säure aus α-β-Dichlorbuttersäure dar. — *Wislicenus* (B. XX, 1008) erhält sie auf demselben Weg und aus Iso-α-β-Dichlorbuttersäure die cis-Säure. — *Michael* (J. pr. [2] 38, 8, 9) kritisiert die *Wislicenus*'schen Ansichten. — *Wislicenus* (A. 248, 281) beschreibt die Bildungen und Zersetzungen beider Säuren. — *Michael* (J. pr. [2] 40, 43) bringt verschiedene Einwände gegen die Deutungen von *Wislicenus* vor. — *Michael* (J. pr. [2] 46, 239, 268) wiederholt die Versuche mit «reiner» Allocrotonsäure. — *J. A. Wislicenus* (Dissertation, 53) kommt zu dem Schluss, dass *Michael*'s Säure ungefähr 50 % Crotonsäure enthielt, so dass zur Zeit alle die mit dieser Säure angestellten Versuche nicht als entscheidendes Beweismaterial angesehen werden können. — Umlagerungen: *Wislicenus* (1890, 31).

b) 3-Chlor-2-Butensäuren.
β-Chlorcrotonsäuren.

$$\begin{array}{cc} CH_3-\mathbf{C}-Cl & Cl-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & \| \\ H-\mathbf{C}-COOH & H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans.} & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = trans = Chloriso (β-Chlorquartenyl). Fp. 59,5°. K = 0,00947. β) = cis = Chlortetracryl. Fp. 94—94,5°. K = 0,0144 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 245).

van't Hoff-Herrmann (1877, 23) schliessen aus dem Umstand, dass die isomeren Monochlorcrotonsäuren zwei verschiedene Crotonsäuren bei der Reduktion liefern, auf die geometrische Isomerie. — *Wislicenus* (1887, 42) begründet die obigen Konfigurationen aus den Beziehungen der beiden Säuren zur Tetrolsäure. Untersuchungen zur Festsetzung der Konstitution und Konfiguration und Diskussion der Formeln s. *Wislicenus,* B. XX, 1008; A. 248, 348; *Michael* (J. pr. [2] 38, 8; 40, 37; 46, 255, 264); *Autenrieth* (A. 259, 360); *J. A. Wislicenus* (Dissertation 13) und *Wislicenus* (1890, 29). —

3) $C_5H_7O_2Cl$.

1-Methyl-2-Chlor-2-Butensäuren:
α-Methyl-β-Chlorcrotonsäure.

$$\begin{array}{cc} Cl-\mathbf{C}-CH_3 & CH_3-\mathbf{C}-Cl \\ \| & \| \\ CH_3-\mathbf{C}-COOH & CH_3-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 73°; β) Fp. 55°.

Otto, Holst (J. pr. [2] 41, 481) nehmen geometrische Isomerie an.

4) $C_{22}H_{41}O_2Cl$.

Monochlorerucasäure α

$$\begin{array}{c} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-H \\ \| \\ COOH-\mathbf{C}-Cl \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-H \\ \| \\ Cl-\mathbf{C}-COOH \end{array}$$

oder

Monochlorbrassidinsäure β

$$\begin{array}{c} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-Cl \\ \| \\ COOH-\mathbf{C}-H \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-Cl \\ \| \\ Cl-\mathbf{C}-COOH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 37,5—38°; β) Fp. 42°.

Uebergänge in die halogenfreie Säure: *Holt* (B. XXIV, 4126).

III. CnH2n—11 O2 Cl.

$C_9H_7O_2Cl$.

Benzen-Chlorpropenylsäuren
Chlorzimmtsäuren.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| \\ Cl-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} \end{array} \quad \begin{array}{c} H-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| \\ Cl-\mathbf{C}-COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

a) α-Derivate.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 137°; β) Fp. 110°.

b) β-Derivate.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-Cl \\ \| \\ H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} \end{array} \quad \begin{array}{c} Cl-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| \\ H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 142°; β) Fp. 132,5°.
Uebersicht der Eigenschaften dieser vier Säuren und Diskussion ihrer Konstitution: *Michael* (J. pr. [2] 40, 66).

IV. CnH2n—19 O2 Cl.

$C_{16}H_{13}O_2Cl$.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-\mathbf{C}-Cl \quad (?) \\ | \\ C_6H_5-CO-CH_2 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 117°; β) Fp. 154—155°.

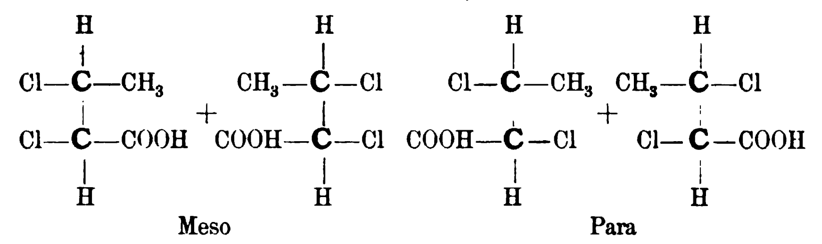
Beide entstehen nebeneinander aus ω-Chloracetophenon und Ammoniak. Die Konstitution steht noch nicht fest. *Städel, Rügheimer, Kleinschmidt* (B. IX, 1759, XIII, 836). Sind die Körper strukturidentisch, so ist der Grund der Isomerie vielleicht derselbe wie beim Tolylphenylketon (s. d.)

6. CnHmO2Cl2.

I. CnH2n—2 O2Cl2.

1) $C_4H_6O_2Cl_2$.

2,3-Dichlorbutansäuren, α-β-Dichlorbuttersäuren.



Zwei (?) Modifikationen: α) = Meso = Crotonsäuredichlorid, Fp. 62,5—63°; β) = Para = Isocrotonsäuredichlorid = Allo-Dichlorbuttersäure. Fp. 78° (*Michael,* J. pr. [2] 46, 260).

Wislicenus (1887, 43) symbolisiert die Bildung von β. — *Michael* (J. pr. [2] 38, 8) kritisiert die beim Austritt von HCl stattfindenden Vorgänge. — *Wislicenus* (A. 248, 283, 330, 345) widerlegt auf Grund ausgedehnter Versuche die *Michael*'schen Einwände. — *Michael* (J. pr. [2] 40, 30) kritisiert die *Wislicenus*'sche Arbeit. — *Melikoff-Petrenko* (A. 266, 174) führen die beiden aus Chloroxybuttersäuren erhaltene Dichlorbuttersäuren in die beiden α-Chlorcrotonsäuren über. — *Michael* (J. pr. [2] 46, 2) versucht eine vollständige Trennung der beiden Säuren und kommt zu dem Schluss, dass die flüssige Dichlorbuttersäure aus der Liste der bekannten Verbindungen zu streichen ist.

2) $C_{18}H_{34}O_2Cl_2$.

Dichlorstearinsäuren. Versuche zur Darstellung der Isomeren aus Oel und Elaïdinsäure: *Piotrowski,* (B. XXIII, 2531.

3) $C_{22}H_{42}O_2Cl_2$.

Eruca- und Brassidinsäure-dichloride.

```
        Cl                  Cl
        |                   |
C19H39—C—H        C19H39—C—H
        |                   |
COOH  —C—H            H—C—COOH
        |                   |
        Cl                  Cl
       Meso                Para
```

Zwei Modifikationen: α) = Meso = Eruca, Fp. 46°; β = Para = Brassidin, Fp. 65°.

Holt (B. XXIV, 4122). Von obigen Formeln ist noch je ein enantiomorphes Symbol denkbar.

4) $C_{23}H_{44}O_2Cl_2$.

Erucasäuredichloridmethylester, Fp. 30,5°. Brassidinsäuredichloridmethylester, Fp. 42,5°. *Holt,* B. XXIV, 4123. Die Konfigurationen wie bei der vorigen Verbindung.

II. CnH2n—4 O2Cl2.

1) $C_3H_2O_2Cl_2$.

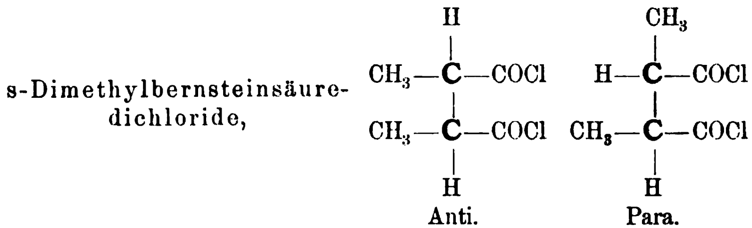
Dichlorpropensäuren, Dichloracrylsäuren.

trans.	cis.
H—C—Cl	Cl—C—H
‖	‖
Cl—C—COOH	Cl—C—COOH

Drei Modifikationen bekannt, von denen eine wohl als β-β-Säure Cl_2C:CHCOOH aufzufassen ist. Gerade diese soll aber in zwei Formen, Fp. 76—77° (stabil) und Fp. 63—64° (labil) auftreten. *Wallach,* (A. 203, 84).

2) $C_2H_8O_2Cl_2$.

s-Dimethylbernsteinsäuredichloride,



Zwei Modifikationen: Anti und Para; beide sieden zwischen 186—197°. Oberhalb 197° geht Para in Anti über. *Bischoff, Voit,* B. XXIII, 643.

III. CnH2n—6 O2Cl2.

1) $C_4H_2O_2Cl_2$.

Fumar- und Maleïnsäurechlorid.

trans.	cis.
ClCO—C—H	H—C—COCl
‖	‖
H—C—COCl	H—C—COCl

Zwei Modifikationen: α) trans = Fumar: Sdp. 160° bei 14 mm, β) cis = Maleïn: Sdp. 70—71° bei 11 mm. β geht beim längeren Stehen oder beim Destillieren in α über.

2) $C_5H_4O_2Cl_2$.

Mesacon- und Citracon-säurechlorid.

$$\begin{array}{ccc} ClCO—\mathbf{C}—CH_3 & \quad & CH_3—\mathbf{C}—COCl \\ \| & & \| \\ H—\mathbf{C}—COCl & & H—\mathbf{C}—COCl \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Mesacon: Sdp. 80° bei 17 mm; β) cis = Citracon: Sdp. 95° bei 17,5 mm.

3) $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$. Camphersäurechlorid s. o. p. 387.

7. CnHm O2 Cl3.

I. CnH2n—1 O2 Cl3.

$C_4H_7O_2Cl_3$.

Butylchloralhydrate.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3—\mathbf{C}—Cl \\ | \\ Cl—C—Cl \\ | \\ H—C—OH \\ | \\ OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen, die in fast allen Eigenschaften gleich sind und nur gegen Acetamid sich verschieden verhalten. Art der Isomerie nicht aufgeklärt. *Schiff*, B. XXV, 1691.

II. CnH2n—7 O2 Cl3.

$C_{12}H_{17}O_2Cl_3$. Chloralcampher s. o. p. 380.

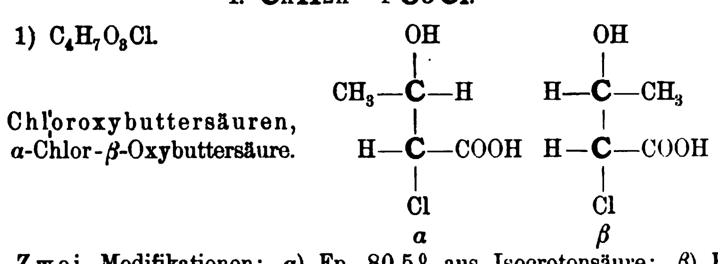
$C_{13}H_{19}O_2Cl_3$. Chloralbornylat s. o. p. 363 und 364.

8. CnHm O3 Cl.

I. CnH2n—1 O3 Cl.

1) $C_4H_7O_3Cl$.

Chloroxybuttersäuren, α-Chlor-β-Oxybuttersäure.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 80,5° aus Isocrotonsäure; β) Fp. 62—63° aus Crotonsäure.

Melikoff, Petrenko, A. 266, 364. *Michael* (J. pr. [2]40, 175) hält die Säure für α-Oxy, β-Chlor, spricht sie aber auch als «alloisomer» an. *Melikoff, Petrenko,* A. 257, 132, kommen zu dem Schluss, dass sie der *Michael*'schen «positiv-negativen» Regel die Anerkennung versagen müssen und halten an obigen Formeln fest.

2) $C_5H_9O_3Cl$.

Chlormethylbutanolsäuren, Chloroxyvaleriansäuren.

Melikoff, Petrenko, A. 257, 120. — Diese vier Säuren wären auf folgende Formeln zu verteilen:

Cl	Cl	OH	OH
CH_3—C—H	H—C—CH_3	CH_3—C—H	H—C—CH_3
CH_3—C—COOH	CH_3—C—COOH	CH_3—C—COOH	CH_3—C—COOH
OH	OH	Cl	Cl
aus		aus	
Angelicasäure,	Tiglinsäure,	Angelicasäure,	Tiglinsäure,
δ) Fp. 92°.	α) Fp. 75°.	β) Fp. 103°.	γ) Fp. 111,5°.

II. CnH2n—7 O3Cl.

C_4HO_3Cl.

Chlormaleïnsäureanhydrid.

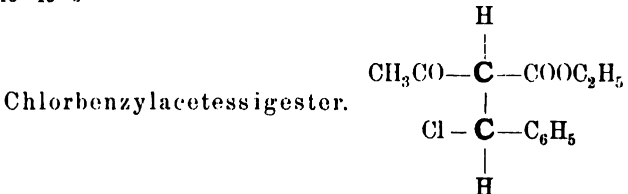
Cl—C—CO
‖ >O
H—C—CO

Zwei Modifikationen: α) Fp. 34,5°; β) Fp. 0°. *Perkin,* Ch. N. 58, 21.

III. CnH2n—11 O3Cl.

$C_{13}H_{15}O_3Cl$.

Chlorbenzylacetessigester.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 40—41°; β) Fp. 71—72°. *Claisen, Matthews,* A. 218, 180. Beide entstehen aus Acetzimmtsäureester + HCl; ob sie strukturidentisch sind, ist nicht nachgewiesen.

9. CnHm O4Cl.

I. CnC2n—3 O4Cl.

$C_4H_5O_4Cl$. Chlorbernsteinsäure s. o. p. 215.

II. CnH2n—5 O4Cl.

$C_4H_3O_4Cl$.

2-Chlor-2-Butondisäuren, Chlorfumar- und Chlormaleïnsäure.

```
COOH—C—H          H—C—COOH
     ||              ||
  Cl—C—COOH       Cl—C—COOH
   trans.            cis.
```

Zwei Modifikationen: *α*) trans = Fumar: Fp. 191°, *Kauder,* J. pr. [2] 31, 38; *β*) cis = Maleïn: Fp. 178°, *Bandrowski* B. XV, 2695; 95—100°, *Zincke,* B. XXVI, 508. Die Identifizierung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Säuren ist noch nicht vollständig durchgeführt: A. 115, 105; 129, 273; 142, 139; 155, 217; 223, 183. Soc. 53, 695, 706. Vgl. *Zincke,* l. c.

10. CnHm O4Cl2.

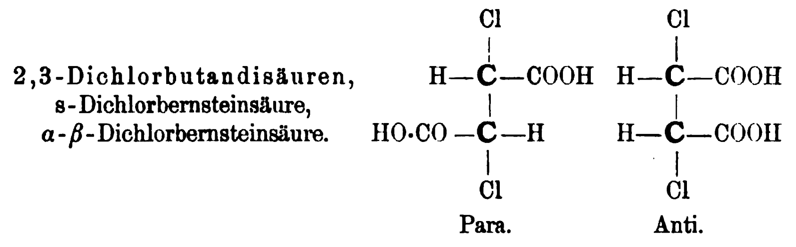
I. CnH2n O4Cl2.

$C_6H_{12}O_4Cl_2$. Mannitdichlorhydrin s. o. p. 275.

II. CnH2n—4 O4Cl2.

1) $C_4H_4O_4Cl_2$.

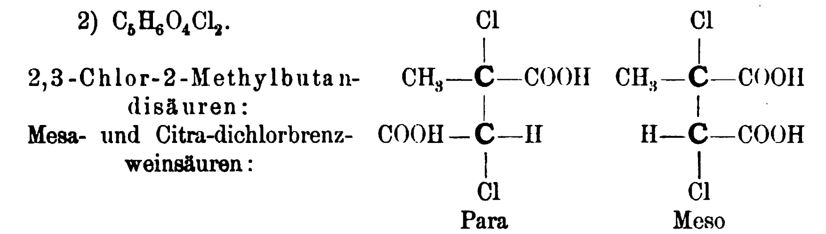
2,3-Dichlorbutandisäuren, s-Dichlorbernsteinsäure, *α*-*β*-Dichlorbernsteinsäure.



Zwei Modifikationen: *α*) Para = Fp. 215° aus Fumarylchlorid; *β*) Anti = Fp. 175° aus Maleïnsäureanhydrid. *Michael,* J. pr. [2] 46, 393.

2) $C_5H_6O_4Cl_2$.

2,3-Chlor-2-Methylbutandisäuren: Mesa- und Citra-dichlorbrenzweinsäuren:



Zwei Modifikationen: *α*) Para = Mesacon: Fp. 123° aus Mesaconsäurechlorid, *β*) Meso = Citracon: Fp. 119 —120° aus Citraconsäureanhydrid. *Michael* (J. pr. [2] 46, 385, 391).

3) $C_6H_8O_4Cl_2$.

2, 3-Dimethyl, 2, 3-Dichlorbutandisäure, s-Dimethyldichlorbernsteinsäure.

```
           Cl
           |
   CH3 — C — COOH
           |
   CH3 — C — COOH
           |
           Cl
          Anti
```

Eine Modifikation: Fp. ca. 185°. Da dieselbe aus Pyrocinchonsäureanhydrid entsteht und das Anhydrid der Säure existenzfähig ist, so dürfte ihr die «Antikonfiguration» zuzusprechen sein. Bei der von *Michael* (J. pr. [2] 46, 383) durchgeführten Anlagerung von Chlor an Pyrocinchonsäureanhydrid ist nur die eine Modifikation entstanden. Umlagerungsversuche erfolglos: *Otto, Holst,* J. pr. [2] 41, 467.

11. CnHmO9Cl.

CnH2n—9O9Cl.

$C_{14}H_{19}O_9Cl$. Glucoseacetochlorhydrose, s. o. p. 266.

G. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Brom (auch Chlor) enthalten.

1. CnHmOBr.

I. CnH2n—3 OBr.

$C_{10}H_{17}OBr$. Bromwasserstoffpulegon, s. o. p. 401.

II. CnH2n—5 OBr.

$C_{10}H_{15}OBr$. Bromcampher, s. o. p. 377.

2. CnHm OBr2.

I. CnH2n—4 OBr2.

$C_{10}H_{16}OBr_2$. Pinoldibromid, s. o. p. 368.

II. CnH2n—6 OBr2.

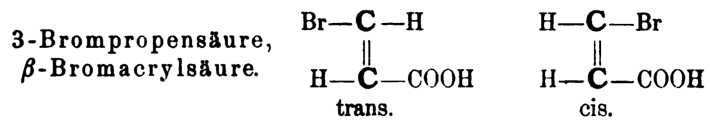
$C_{10}H_{14}OBr_2$. Dibromcampher, s. o. p. 378.

3. CnHmO2Br.

I. CnH2n—3 O2Br.

1) $C_3H_3O_2Br$.

3-Brompropensäure, β-Bromacrylsäure.



Zwei (?) Modifikationen, von denen eine (Fp. 53°) nicht rein erhalten wurde. *Bandrowski* (B. XVIII, 2283) hat diese Säure aus Propargylsäure + BrH erhalten. *Stolz* (B. XIX, 541) zeigt, dass bei dieser Reaktion eine Säure Fp. 115° entsteht, welche identisch ist mit der von *Wallach* (A. 193, 55) aus Tribrommilchsäure erhaltenen Säure (Fp. 115), während die gleichzeitig entstehende Säure Fp. 53° einen etwas höheren Bromgehalt zeigt und erst bei 70° klar geschmolzen ist. — *Michael* (B. XIX, 1385) vermutet, dass beide Säuren alloisomere seien, welcher Ansicht sich *van't Hoff-Meyerhoffer* (1892, 82) anschliessen.

2) $C_6H_9O_2Br$.

α-Bromcrotonsäureäthylester.

```
CH3—C—H              H—C—CH3
    ||                 ||
 Br—C—COOC2H5       Br—C—COOC2H5
   trans               cis
```

Zwei Modifikationen: α) trans Sdp. 183—184°; β) cis Sdp. 190°. *J. A. Wislicenus* (Dissertat. 43).

3) $C_{22}H_{41}O_2Br$.

β-(?)Monobromeruca- und Brassidinsäure.

```
C19H39—C—Br              Br—C—C19H39
       ||        (?)        ||
     H—C—COOH             H—C—COOH
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Eruca: Fp. 41,5°; β) cis = Brassidin. Fp. 34°.
Holt (B. XXIV, 4123, XXV, 961).

II. CnH2n—11 O2Br.

1) $C_9H_7O_2Br$.

Benzenbrompropenylsäuren. Phenylbromakrylsäuren, α- und β-Bromzimmtsäuren.

```
        I.                   II.
C6H5—C—H              H—C—C6H5
     ||                  ||
  Br—C—COOH           Br—C—COOH
   trans ——————— α ·— - — cis
```

III.	IV.
C_6H_5-C-Br	$Br-C-C_6H_5$
‖	‖
$H-C-COOH$	$H\ C-COOH$
trans	cis

trans ——— β ——— cis

Vier Modifikationen sind bekannt:

α) Fp. 130—131°. K = 1,44. β) Fp. 120°. K = 0,093 (*Ostwald,* Ph. Ch. III, 278). γ) Fp. 153,5°. δ) Fp. 159—160°.

Trotz der zahlreichen Arbeiten ist es zur Zeit nicht möglich, alle Säuren auf obige Schemata zu verteilen, zumal die Identität einiger auf verschiedenen Wegen erhaltenen ähnlichen Säuren nicht in allen Fällen konstatiert worden ist. *van't Hoff-Herrmann* (1877, 23). *Wislicenus* (1887, 47. 1889), 79. *van't Hoff-Meyerhofer* (1892, 84). Ferner: A. 143, 330; 248, 354; B. XIX, 1379, 1937; XX, 551; 1383, 1577, XXIV, 245; XXV, 951; J. pr. [2] 20, 182; 32, 367; 35, 357; 38, 16; Am. 4, 26; 5, 385; Soc. 1892, I, 278; *Stockmeier,* Dissertation (1883).

2) $C_{10}H_9O_2Br$.

Bromzimmtsäuremethylester α) Sdp. 158,5—159,5° bei 14 mm. β) Sdp. 145—147° bei 11 mm. B. XX, 1383.

β geht beim Destillieren an der Luft in α über.

3) $C_{11}H_{11}O_2Br$.

Bromzimmtsäureäthylester α) Sdp. 293,5—295,5°; 159 bis 160,5° bei 10 mm. β) Sdp. 151,5—153° bei 105 mm; δ) Sdp. 150—152° bei 15 mm.

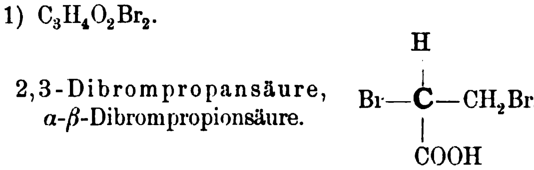
β geht beim Destillieren an der Luft in α über.

4) CnHmO2Br2.

I. CnH2n—2O2Br2.

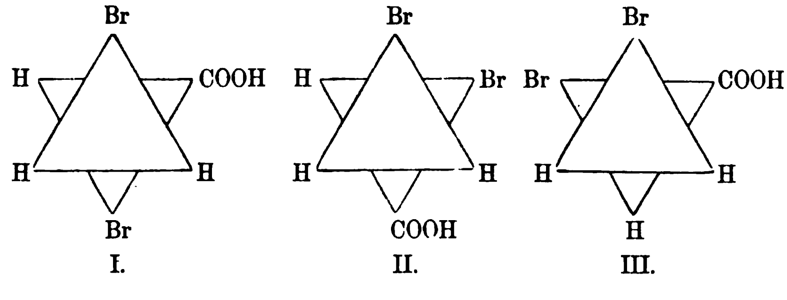
1) $C_3H_4O_2Br_2$.

2,3-Dibrompropansäure, α-β-Dibrompropionsäure.



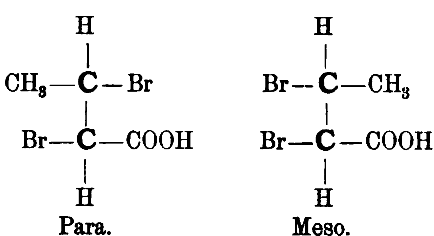
Zwei (physikalisch-isomere Formen: α) stabil, Tafeln, Fp. 64°; β) labil, Prismen, Fp. 51°. *Lehmann,* Molekularphysik, I, 197. *Tanatar,* J. r. G. XXIV, 615.

Die dynamische Isomerie lässt, abgesehen von enantiomorphen Konfigurationen, drei Hauptlagen voraussehen, von denen aber die dritte, die unbeständigste, schwer zu isolieren sein dürfte.



2) $C_4H_6O_2Br_2$.

2,3-Dibrombutansäure,
α-β-Dibrombuttersäure,
Croton- und Isocrotonsäure-dibromid.



Zwei Modifikationen: α) Para = Iso. Fp. 57,5°. 59—60°. β) Meso = Croton. Fp. 89°.

van't Hoff (1887, 59) erklärt die aus den beiden Crotonsäuren erhaltenen Dibromide für geometrisch-isomer.

Da α aus Isocrotonsäure entsteht, diese aber (s. o.) noch nicht rein erhalten wurde, so sind die Angaben über α (Spaltungen etc.) noch nicht ganz geklärt. — *Wislicenus* (A. 248, 318); *Michael* (J. pr. [2] 38, 5; 46, 257, 263); *J. A. Wislicenus* (Dissert. 1893, 30 ff., 51) woselbst auch die übrige Litteratur besprochen ist.

3) $C_5H_8O_2Br_2$.

2-Methyl-2,3-Dibrombutansäuren,
Angelica- und Tiglinsäuredibromide.

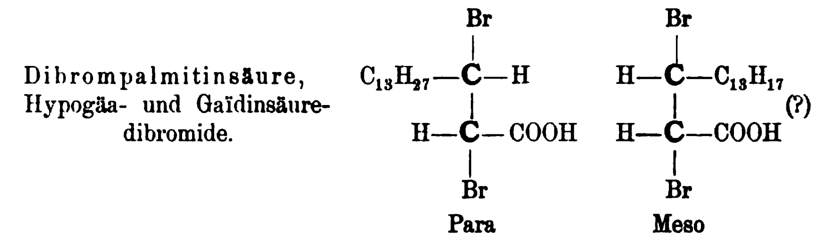
```
      Br                      Br
      |                       |
 H—C—CH3              CH3—C—H
      |                       |
CH3—C—COOH            CH3—C—COOH
      |                       |
      Br                      Br
     Para                    Meso
```

Zwei Modifikationen: α) Para = Angelica: Fp. 86,5—87°; β) Meso = Tiglin: Fp. 87,5—87,6° (vergl. die Tabelle der Eigenschaften A. 272, 49).

Wislicenus, A. 250, 244; 272, 1; 274, 99; *Fittig*, A. 259, 5; 273, 129.

4) $C_{16}H_{30}O_2Br_2$.

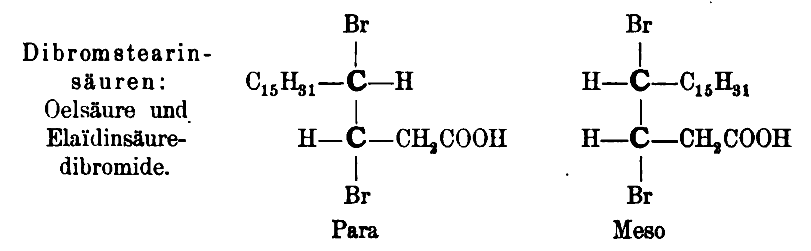
Dibrompalmitinsäure, Hypogäa- und Gaïdinsäuredibromide.



Zwei (?) Modifikationen: *α*) amorph = Para = Hypogäasäure. *β*) Krystalle = Meso = Gaïdin. (A. 143, 39). Vergl. $C_{16}O_{30}O_2$.

5) $C_{18}H_{34}O_2Br_2$.

Dibromstearinsäuren: Oelsäure und Elaïdinsäuredibromide.

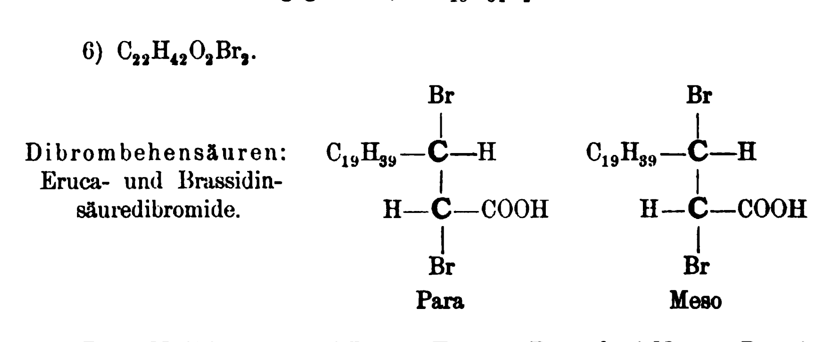


Zwei Modifikationen: *α*) Para = Oelsäure: flüssig; *β*) Meso = Elaïdinsäure. Fp. 27°.

Die Konfigurationen sind abgeleitet von den von *Saytzeff* für die Oel- und Elaïdinsäure gegebenen, s. $C_{18}H_{34}O_2$.

6) $C_{22}H_{42}O_2Br_2$.

Dibrombehensäuren: Eruca- und Brassidinsäuredibromide.



Zwei Modifikationen: *α*) Para = Eruca = Fp. 46°; *β*) Meso = Brassidin = Fp. 54°.

Holt, B. XXIV, 4125; XXV, 963.

II. CnH2n—4 O2Br2.

1) $C_4H_4O_2Br_2$.

2,3-Dibrom-2-Butensäure.
α-β-Dibromcrotonsäuren.

$CH_3—C—Br$ / ‖ / $Br—C—COOH$ — trans

$Br—C—CH_3$ / ‖ / $Br—C—COOH$ — cis

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 94° (95—97°); B. XIV, 1081. J. pr. [2] 38, 2; β) Fp. 119,8—120,4°. A. 268, 104.

2) $C_7H_{10}O_2Br_2$.

1,2-Dibromcyclohexanmethylsäure
Δ^1-Tetrahydrobenzoësäuredibromid

H_2C—CH_2—$C<^{COOH}_{Br}$—$C<^{Br}_{H}$—CH_2—H_2C (Ring) — trans

H_2C—CH_2—$C<^{COOH}_{Br}$—$C<^{H}_{Br}$—CH_2—H_2C (Ring) — cis

Zwei (?) Modifikationen: α) Prismen, β) grosse sechsseitige Blätter. *Aschan*, A. 271, 277.

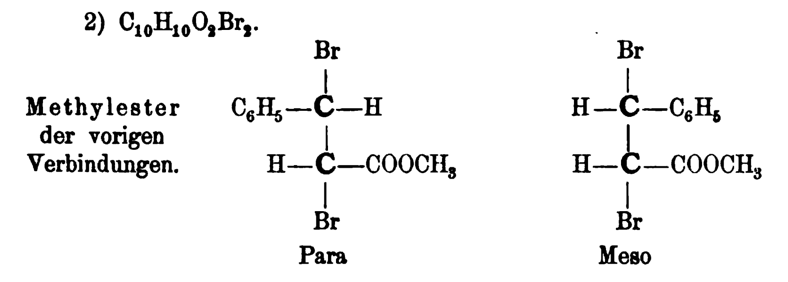
III. CnH2n—10 O2Br2.

1) $C_9H_8O_2Br_2$.

Zimmtsäuredibromide, s. o. p. 207 und Nachtrag.

2) $C_{10}H_{10}O_2Br_2$.

Methylester der vorigen Verbindungen.



Zwei Modifikationen: Zimmtsäure: α) Fp. 117°. Allozimmtsäure: β) Fp. 52—53°.

Liebermann, B. XXIV, 1108.

IV. CnH2n—12 O2 Br2.

$C_9H_6O_2Br_2$.

Benzen-2,3-Dibrom-propenylsäuren, α-β-Dibromzimmtsäuren.

$$\begin{matrix} C_6H_5—C—Br \\ \| \\ Br—C—COOH \\ \text{trans} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Br—C—C_6H_5 \\ \| \\ Br—C—COOH \\ \text{cis} \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 100°; *β*) Fp. 139°. *Roser, Haselhoff,* A. 247, 139; B. XX, 1577.

5. CnHmO2Br4.

CnH2n—4 O2 Br4.

$C_6H_{10}O_2Br_4$.

1,2,5,6-Tetrabrom-3,4-hexandiol Divinylglycoltetrabromide

$$\begin{matrix} & H & H & H & H & \\ & | & | & | & | & \\ BrCH_2— & C— & C— & C— & C— & CH_2Br \\ & | & | & | & | & \\ & Br & OH & OH & Br & \end{matrix}$$

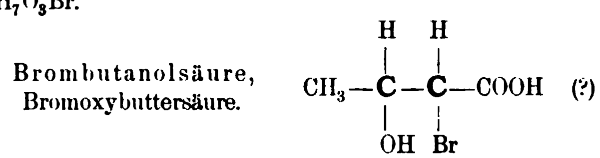
Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 174°; *β*) Fp. 98—99°. *Griner* A. ch. [6], 26, 374.

6. CnHmO3Br.

I. CnH2n—1 O3Br.

$C_4H_7O_3Br$.

Brombutanolsäure, Bromoxybuttersäure.



Zwei (?) Modifikationen: *a*) Fp. 90°, *Kolbe* J. pr. [2] 25, 389; *Melikoff*, A. 234, 207; *β*) Syrup, *Erlenmeyer, Müller* B. XV, 49.

II. CnH2n—3 O3Br.

$C_3H_3O_3Br$.

3-Bromproponsäure, Brombrenztraubensäure.

$$\begin{matrix} & H & \\ & | & \\ Br— & C & —CO—COOH \\ & | & \\ & H & \end{matrix}$$

Die Identität der aus Brenztraubensäure und aus Dibrommilchsäure entstehenden Säuren ist nicht nachgewiesen. B. I, 265; A. 148, 218.

III. CnH2n—9 O3Br.

$C_9H_9O_3Br$.

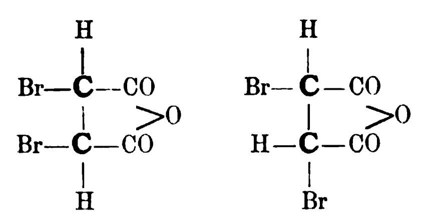
Phenylbrommilchsäure, s. o. p. 207.

1. CnHm O3Br2.

I. CnH2n—6 O3Br2.

1) $C_4H_2O_3Br_2$.

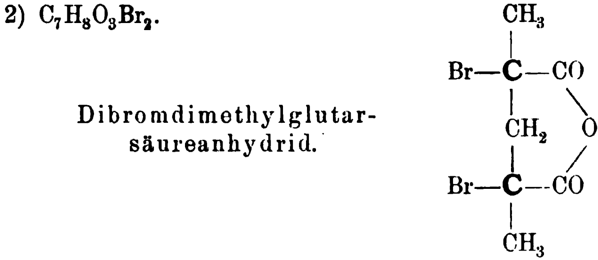
sym. Dibrombernsteinsäureanhydride.



Zwei (?) Modifikationen: *a*) zugespitzte Prismen (aus Bernsteinsäure), *Wreden,* B. III, 96; *β*) tafelförmige Krystalle (aus Maleïnsäureanhydrid) Fp. ca. 42°; *Pictet,* B. XIII, 1670.

2) $C_7H_8O_3Br_2$.

Dibromdimethylglutarsäureanhydrid.

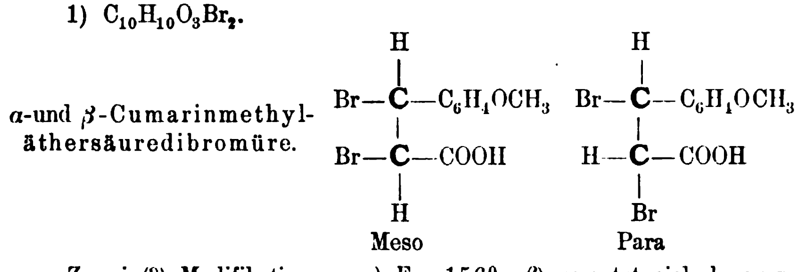


Eine Modifikation, Fp. 94—95°, die mit kaltem Wasser die Dibromdimethylglutarsäure Fp. 151°, mit kochendem die isomere Säure Fp. 197° giebt. *Auwers, Kauffmann,* B. XV, 3240.

II. CnH2n—10 O3Br2.

1) $C_{10}H_{10}O_3Br_2$.

a-und *β*-Cumarinmethyläthersäuredibromüre.



Zwei (?) Modifikationen: *a*) Fp. 156°; *β*) zersetzt sich langsam bei 100°. *Fittig, Ebert* (A. 216, 159) halten die Körper für identisch (Fp. 162°).

2) $C_{11}O_{12}O_3Br_2$.

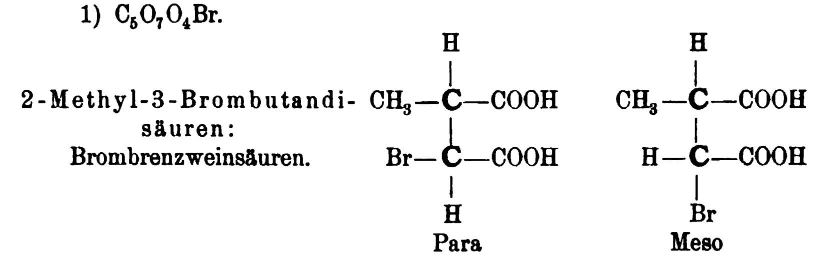
Zwei (?) Methylester obiger Säuren: *α*) Fp. 125°; *β*) Fp. 68°. *Perkin*, Soc. 39, 420.

8) CnHmO4Br.

I. CnH2n—3 O4Br.

1) $C_5O_7O_4Br$.

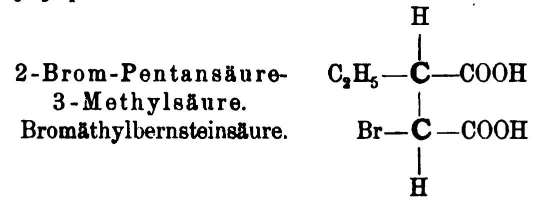
2-Methyl-3-Brombutandisäuren: Brombrenzweinsäuren.



Es sind drei Brombrenzweinsäuren im reinen Zustand bekannt, von denen die Ita: Fp. 137° und die Citra: Fp. 148° nicht in geometrisch-isomeren inaktiven Formen auftreten können. Die Para-Mesabrombrenzweinsäure Fp. 203,5° die obiger Formel entspricht und ihre isomere Mesoform (letztere nicht isoliert) entstehen aus Propenyltricarbonsäure, *Bischoff*, B. XXIII, 1928, 3421. — *Auwers, Imhäuser*, B. XXIV, 2236.

2) $C_6H_9O_4Br$.

2-Brom-Pentansäure-3-Methylsäure. Bromäthylbernsteinsäure.

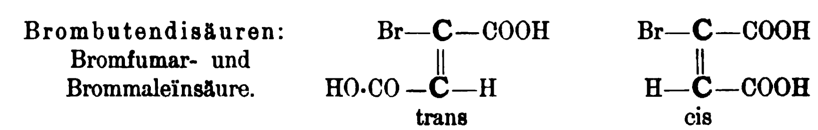


Zwei Modifikationen. *α*) Fp. 202,5°. K = 0,541. *β*) Fp. 111—116°. K = 0,423. *Bischoff*, B. XXIII, 3422. XXIV, 2013.

II. CnH2n—5 O 4Br.

1) $C_4H_3O_4Br$.

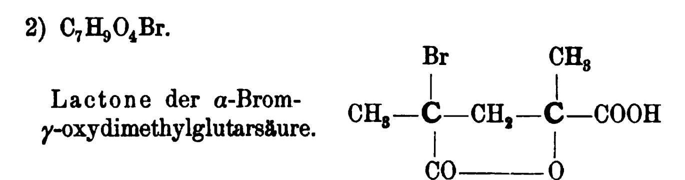
Brombutendisäuren: Bromfumar- und Brommaleïnsäure.



Zwei Modifikationen: *α*) trans = Fumar: Fp. 177—178°, *β*) cis = Maleïn: Fp. 128°.

van't Hoff-Herrmann (1877, 23) stellen die obigen Formeln auf. *Wislicenus* (1887, 32) begründet dieselben. — *Wislicenus* (A. 246, 55) klärt die Bildung aus Acetylendicarbonsäure auf (s. auch unten das Kapitel über Additionen).

2) $C_7H_9O_4Br$.



Lactone der α-Brom-γ-oxydimethylglutarsäure.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 197°, β) Fp. 112°. *Auwers, Kauffmann,* B. XXV, 3240.

3) $C_8H_{11}O_4Br$.

1-Bromcyclohexan-1,4-Dimethylsäuren-Bromhexahydroterephtalsäuren.

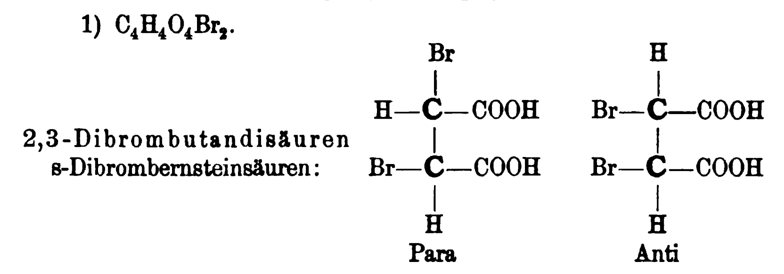
```
H    H2C—CH2    Br
 \  /       \  /
  C           C
 /  \       /  \
HO·CO H2C—CH2   COOH
```

Zwei Modifikationen: α) trans: nicht ganz rein erhalten; β) cis: Fp. gegen 205°. *v. Baeyer,* A. 245, 179.

9. CnHmO4Br2.

I. CnH2n—4 O4Br2.

1) $C_4H_4O_4Br_2$.

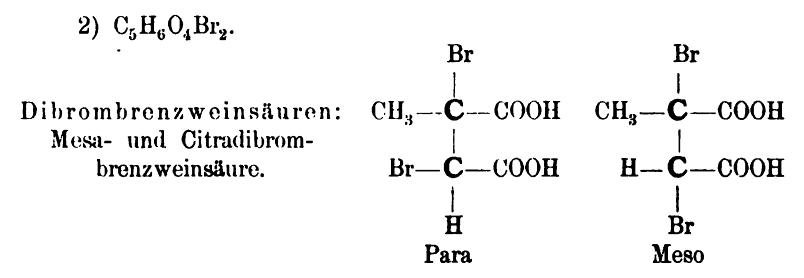


2,3-Dibrombutandisäuren s-Dibrombernsteinsäuren: Para, Anti

Zwei Modifikationen: α) = Para: sublimiert; β) Iso = Anti = Fp. 160°. *van't Hoff-Herrmann* (1877, p. 20) weisen auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome hin zur Erklärung der Isomerie. — *Wislicenus* (1887, 31) formuliert die Bildung aus Fumar- und Maleïnsäure. — *Demuth, V. Meyer* (B. XXI, 265) zeigen, dass die Säure — Fp. 160° — die symmetrische Formel besitzt. — Vgl. ferner Am. IX, 219. B. XXIV, 2235.

2) $C_5H_6O_4Br_2$.

Dibrombrenzweinsäuren: Mesa- und Citradibrombrenzweinsäure.



Zwei Modifikationen: α) = Para = Mesacon: Fp. 204°;
β) = Meso = Citracon: Fp. 150°.

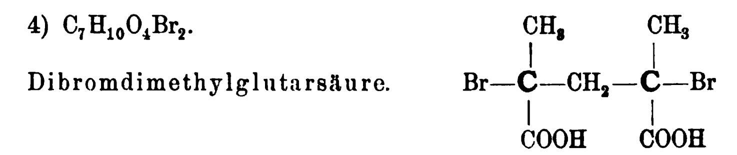
van't Hoff-Herrmann (1877, 20) weisen auf den asymmetrischen Kohlenstoff hin. — *van't Hoff* (Dynamique-chimique 1884, 95) verfolgt die Abspaltung von BrH aus beiden Säuren. — *Wislicenus* (1887, 40) weist auf die geometrische Bedeutung dieser Reaktion hin. — *Bischoff* (B. XXIII, 1926) zeigt, dass die strukturisomere Säure sich bei der Abspaltung von BrH anders verhält. Vgl. *Auwers, Imhäuser* (B. XXIV, 2237).

3) $C_6H_8O_4Br_2$.

Dibrombernsteinsäuredimethylester. α) Para: Fp. 61,5—62°; β) Anti: Flüssig (J. r. G. XI, 288; B. XII, 2282).

4) $C_7H_{10}O_4Br_2$.

Dibromdimethylglutarsäure.



Studien über die geometrische Isomerie derselben und ihrer Derivate: *Auwers, Kauffmann* (B. XXV, 3221).

5) $C_8H_{12}O_4Br_2$.

Dibrombernsteinsäurediäthylester.

Zwei Modifikationen: α) Para: Fp. 58°; 68°; β) Anti bei —18° flüssig. (Siehe die Säure $C_4H_4O_4Br_2$. Ferner B. XXIV, 1847. J. pr. [2] 43, 690; 44, 111, 399.

$C_nH_{2n-6}O_4Br_2$.

1) $C_4H_2O_4Br_2$.

2,3-Dibrombutendisäuren Dibromfumar- und Dibrommaleïnsäuren.

```
Br—C—COOH        Br—C—COOH
   ||                ||
HO·CO—C—Br        Br—C—COOH
    trans             cis
```

Zwei Modifikationen: α) trans = Fumar. Fp. 219—220°; β) cis = Maleïn. Fp. 123,3°. *Wislicenus* (1887, 37) bespricht die Bildung aus Acetylendicarbonsäure; weist (A. 246, 68) nach, dass dieser Prozess von Nebenreaktionen begleitet ist. — *Michael* (J. pr. [2] 46, 221) findet, dass die Schlüsse von *Wislicenus* nicht richtig sind (vgl. auch unten das Kapitel über Additionen).

2) $C_8H_{10}O_4Br_2$.

a) Dibromfumar- und Dibrommaleïnsäureäther.

$$\begin{array}{cc} Br—\mathbf{C}—COOC_2H_5 & Br—\mathbf{C}—COOC_2H_5 \\ \| & \| \\ C_2H_5O{\cdot}CO—\mathbf{C}—Br & Br—\mathbf{C}—COOC_2H_5 \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Fumar. Fp. 67—68°; β) cis = Maleïn. flüssig. Sdp. 162—164° bei 22 mm. *Michael* (J. pr. [2] 46, 229).

b) 1,4-Dibromhexahydroterephtalsäuren.

$$\begin{array}{c} HO{\cdot}CO \diagdown \quad \diagup CH_2—CH_2 \diagdown \quad \diagup Br \\ \mathbf{C} \qquad\qquad\qquad \mathbf{C} \\ Br \diagup \quad \diagdown CH_2—CH_2 \diagup \quad \diagdown COOH \\ \text{trans.} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Br \diagdown \quad \diagup CH_2—CH_2 \diagdown \quad \diagup Br \\ \mathbf{C} \qquad\qquad\qquad \mathbf{C} \\ HOCO \diagup \quad \diagdown CH_2—CH_2 \diagup \quad \diagdown COOH \\ \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans: körnig-krystallinisch, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. *v. Baeyer*, A. 245, 176, 177; β) cis: feine Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich löslich.

c) 2,3-Dibromhexahydroterephtalsäuren: Gemenge der Isomeren: *v. Baeyer*, A. 251, 305.

3) $C_{10}H_{14}O_4Br_2$.

1,4-Dibromhexahydroterephtalsäuremethylester.

Zwei Modifikationen: α) trans Fp. 150°; β) cis Fp. 68°, *Baeyer* (A. 245, 177, 178).

Die Konfigurationen entsprechen den bei der vorigen Verbindung $C_8H_{10}O_4Br_2$ sub b) aufgeführten Symbolen.

2) a) $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephtalsäure-Dimethylester-Dihydrobromid

```
              COOCH₃ H
                |    |
         CH₂—C——————C—Br
         |      H       |
         |              |
         |      H       |
         CH₂—C——————C—Br
                |    |
              COOCH₃ H
```

b) $\Delta^{2 cis-trans}$-Tetrahydroterephtalsäure-Dimethylester-Dibromid.

Körper, denen obige Formel mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen zukommt, sind in vier Modifikationen bekannt. *v. Baeyer, Herb,* A. 251, 304; 258, 26, 36.

α) Oel; *β)* Fp. 171°; *γ)* Fp. 51°; *δ)* Fp. 94°.

10. **Cn Hm O Br Cl.**

Cn H2n—6 O Br Cl.

$C_{10}H_{14}OBrCl$. Chlorbromcampher, s. o. p. 378.

H. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Jod enthalten.

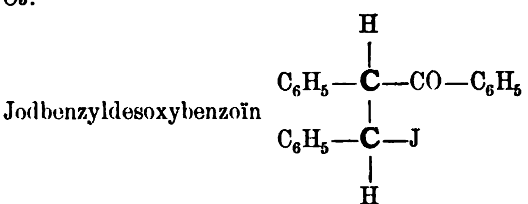
1) **CnHmOJ.**

I. **CnH2n—5 OJ.**

$C_{10}H_{15}OJ$. Jodcampher, s. o. p. 378.

II. **CnH2n—25 OJ.**

$C_{21}H_{17}OJ$.



Andeutung der Existenz zweier Isomeren: *Klages* und *Knövenagel,* B. XXVI, 450.

2) **CnHmO2J.**

I. **CnH2n—1 O2J.**

$C_5H_9O_2J$.

3-Jod, 2-Methylbutansäuren. Hydrojod-Angelica- und -Tiglinsäure.

```
        J                    J
        |                    |
CH3 —C—H             CH3 —C—H
        |                    |
HO·CO—C—CH3          CH3—C—COOH
        |                    |
        H                    H
      Para                 Meso
```

Zwei Modifikationen: *a*) Para = Tiglin: Fp. 46°; *β*) Meso = Angelica = Fp. 86,5°, A. 191, 115; 208, 254; 216, 162.

II. **CnH2n—3 O2J.**

$C_3H_3O_2J$.

3-Jodpropensäure, *β*-Jodacrylsäure.

```
J—C—H            H—C—J
  ||               ||
H—C—COOH         H—C—COOH
 trans             cis
```

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 139—140°, *β*) Fp. 65°.

β geht beim Umkrystallisieren in *α* über. B. XIX, 542. Vergl. B. XV, 2703.

van't Hoff (1887, 76) rechnet diesen Fall von «physikalischer Isomerie» zu den geometrischen Isomerien.

3) **CnHmO4J2.**

CnH2n—6 O4J2.

$C_4H_2O_4J_2$.

Dijodmaleïn- und -Fumarsäure.

```
J—C—COOH       COOH—C—J
  ||                ||
J—C—COOH          J—C—COOH
```

Eine Modifikation: Diskussion der Konfiguration, *Bruck,* B. XXVI, 846.

J. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel enthalten.

Zur Zeit sind Verbindungen, in denen die vier Valenzen des Schwefels sich als ungleich erwiesen hätten, nicht bekannt. Vgl. *Krüger* (J. pr. [2] 14, 210); *Wunderlich* (1886, 28); *Klinger, Maassen* (A. 243, 198; 252, 243); *Nasini, Scala* (G. XVIII, 62); *Laird* (Z. Kr. XIV, 2).

1. Ein Atom Schwefel enthaltende Verbindung.

$C_nH_{2n+2}S$.

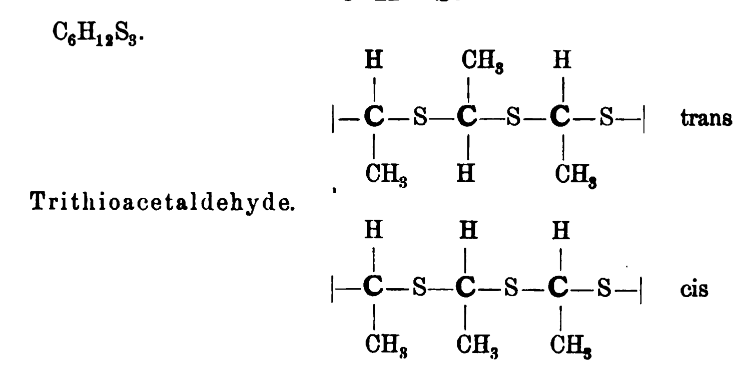
$C_5H_{12}S$. Amylsulfhydrat, s. o. p. 181.

2. Drei Atome Schwefel enthaltende Verbindungen.

I. $C_nH_{2n}S_3$.

$C_6H_{12}S_3$.

Trithioacetaldehyde.



Zwei Modifikationen: α) = cis, Fp. 101°; β) = trans, Fp. 125°. *Baumann, Fromm* (B. XXIV, 1439).

II. CnH2n—24 S3.

$C_{21}H_{18}S_3$.

Trithiobenzaldehyde.

```
   H      C6H5    H
   |       |      |
|—C—S—C—S—C—S—|   trans
   |       |      |
  C6H5     H     C6H5

   H       H      H
   |       |      |
|—C—S—C—S—C—S—|   cis
   |       |      |
  C6H5    C6H5   C6H5
```

Zwei Modifikationen: *α*) = cis, Fp. 167°; *β*) = trans, Fp. 225°. *Baumann, Fromm* (B. XXIV, 1431).

III. CnH2n—30 S3.

$C_{27}H_{24}S_3$.

Trithiozimmtaldehyde.

```
   H      C8H7    H
   |       |      |
|—C—S—C—S—C—S—|   trans
   |       |      |
  C8H7     H     C8H7

   H       H      H
   |       |      |
|—C—S—C—S—C—S—|   cis
   |       |      |
  C8H7    C8H7   C8H7
```

Zwei Modifikationen: *α*) = cis, Fp. 167°; *β*) = trans, Fp. 163°. *Baumann, Fromm* (B. XXIV, 1451).

K. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten.

1. CnHmOS.

CnH2n—4 SO.

$C_{10}H_{16}OS$. Schwefelwasserstoffcarvol, s. o. p. 403.

2. CnHm O2S.

I. CnH2n—2 O2S.

$C_6H_{10}O_2S$.

β-Thioäthylcroton- und isocrotonsäure.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\mathbf{C}-S-C_2H_5 & & C_2H_5-S-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-COOH & & H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} & & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Iso = trans, Fp. 91—92°; β) Croton = cis, Fp. 112—113°. *Autenrieth* (A. 254, 234).

II. CnH2n—11 O2S.

$C_{10}H_9O_2S$.

a) β-Thiophenylcroton- und isocrotonsäuren.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\mathbf{C}-S-C_6H_5 & & C_6H_5-S-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-COOH & & H-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} & & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Iso = trans, Fp. 176—177°. β) Croton = cis, Fp. 157—158°. *Autenrieth* (A. 254, 217).

b) α-Thiophenylcroton- und isocrotonsäuren.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & & \| \\ C_6H_5-S-\mathbf{C}-COOH & & C_6H_5-S-\mathbf{C}-COOH \\ \text{trans} & & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Iso = trans, Fp. 80°; β) Croton = cis, Fp. 86°. *Autenrieth* (A. 254, 246).

3. CnHm O3S.

CnH2n—6 O3S.

$C_7H_8O_3S$.

o-Toluolsulfonsäure.

$$H-C\begin{cases} CH-CH \\ CH-C(CH_3) \end{cases}C-SO_3Na.$$

Das Natriumsalz ist dimorph: α) rhombisch (über 25°); β) monosymmetrisch (unter 12°). *Weibull* (Z. Kr. XV, 250).

4. CnHm O3S.

I. CnH2n—18 O3S3.

$C_{15}H_{12}O_3S_3$.

Trithiofurfurole.

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & C_4H_3O & & H & \\ & | & & | & & | & \\ |- & C & -S- & C & -S- & C & -S-| \quad \text{trans} \\ & | & & | & & | & \\ & C_4H_3O & & H & & C_4H_3O & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & \\ |- & C & -S- & C & -S- & C & -S-| \quad \text{cis} \\ & | & & | & & | & \\ & C_4H_3O & & C_4H_3O & & C_4H_3O & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis Fp. 128°; β) trans Fp. 229°. *Baumann, Fromm* (B. XXIV, 3593).

II. CnH2n—24 O3S3.

1) $C_{24}H_{24}O_3S_3$.

a) Trithioanisaldehyde

$$\begin{array}{ccccccc} & & & OCH_3 & & & \\ & & & | & & & \\ & H & & C_6H_4 & & H & \\ & | & & | & & | & \\ |- & C & -S- & C & -S- & C & -S-| \quad \text{trans} \\ & | & & | & & | & \\ & CH_3OC_6H_4 & & H & & C_6H_4OCH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & \\ - & C & -S- & C & -S- & C & -S- \quad \text{cis} \\ & | & & | & & | & \\ & C_6H_4 & & C_6H_4 & & C_6H_4 & \\ & | & & | & & | & \\ & OCH_3 & & OCH_3 & & OCH_3 & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis, Fp. 127°; β) trans, Fp. 183°. *Naumann, Fromm* (B. XXIV, 1442).

b) Trithiomethylsalicylaldehyde.

Zwei Modifikationen: α) cis Fp. 157°; β) trans Fp. 224°. *Naumann, Fromm* (B. XXIV, 1446). Konfigurationen wie bei der vorigen Verbindung.

2) $C_{32}H_{42}O_3S_3$. Trithioisobutylsalicylaldehyd

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH-CH_2-O-C_6H_4-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}-S-\right)_3$$

Zwei Modifikationen: α) cis, Fp. 142°; β) trans, Fp. 163°. *Baumann, Fromm* (B. XXIV, 1449). Konfigurationen wie oben.

5. CnHm O4S.

I. CnH2n+2 O4S.

1) CH_4O_4S.

a) Methylschwefelsäure



Zwei (?) Modifikationen: *Church* (Philos. Mag. X, Nr. 63, 40; XI, Nr. 69, 68). J. pr. (1) 67, 42; 68, 45.

b) Methanolsulfonsäure $H-O-CH_2-SO_3H$.

Zwei (?) Modifikationen: *Müller* (B. VI, 1031), *Jazukowitsch* (Z. 1871, 235).

Ueber die Möglichkeit, diese eventuelle Isomerie als dynamische zu erklären vgl. Monochloressigsäure $C_2H_3O_2Cl$.

2) $C_2H_6O_4S$.

Aethylschwefelsäure

$$C_2H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}}-O-H$$

Zwei (?) Modifikationen siehe CH_4O_4S sub 1.

3) $C_5H_{12}O_4S$. Amylschwefelsäure, s. o. p. 182.

II. CnH2n—2 O4S.

$C_6H_{10}O_4S$. β-Aethylsulfoncrotonsäure: Versuche, Isomere zu erhalten: *Autenrieth* (A. 259, 354).

III. CnH2n—10 O4S.

$C_{10}H_{10}O_4S$.

β-Phenylsulfoniso- und -crotonsäure.

$$\begin{matrix}CH_3-C-SO_2-C_6H_5\\ \|\\ H-C-COOH\\ \text{trans}\end{matrix}\qquad\begin{matrix}C_6H_5-SO_2-C-CH_3\\ \|\\ H-C-COOH\\ \text{cis}\end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Iso, Fp. 126—127°; β) cis = Croton, Fp. 158°. — β geht beim Erhitzen in α über. *Autenrieth* (A. 259, 351).

6. CnHm O4SBr.

CnH2n—5 O4SBr.

$C_{10}H_{15}O_4SBr$. Bromcamphersulfosäure. s. o. p. 378 u. Nachtrag.

L. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten.

1. Ein Atom Stickstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n + 3 N.

1) $C_5H_{13}N$. Amylamin, s. o. p. 182.
2) $C_{10}H_{23}N$. Diamylamin, s. o. p. 182.
3) $C_{15}H_{33}N$. Triamylamin, s. o. p. 183.

II. CnH2n + 1 N.

1) $C_6H_{13}N$. Pipecolin, s. o. p. 414.
2) $C_7H_{15}N$. Aethylpiperidin, s. o. p. 416.
3) $C_8H_{17}N$. Coniin, Propylpiperidin, s. o. p. 416.

III. CnH2n — 1 N.

1) $C_6H_{11}N$. Cyanamyl, s. o. p. 181.
2) $C_8H_{15}N$. Coniceïne, s. o. p. 418.
3) $C_{10}H_{19}N$. a) Fencholenamin, s. o. p. 397.
   b) Camphylamin, s. o. p. 374.
   c) Bornylamin, s. o. p. 361.

IV. CnH2n — 3 N.

$C_{10}H_{17}N$. a) Carvylamin, s. o. p. 338.
   b) Pinylamin, s. o. p. 327.

V. **Cn H2n — 5 N.**

$C_{10}H_{15}N$. Fenchonitril, s. o. p. 397.

VI. **Cn H2n—11 N.**

$C_{17}H_{23}N$. Benzylidenfenchylamin, s. o. p. 398.

2. Zwei Atome Stickstoff enthaltende Verbindungen.

I. **Cn H2n + 2 N2.**

1) $C_6H_{14}N_2$.

Dimethylpiperazine.

```
       H   H                 H   H
       |   |                 |   |
  CH3—C—N—CH2         CH3—C—N—CH2
       |     |               |     |
    H2C—N—C—CH3          H2C—N—C—H
         |   |                 |   |
         H   H                 H  CH3
```

Zwei Modifikationen, deren Verschiedenheit namentlich in den Salzen und N-Substituten deutlich hervortritt, s. u. $C_6H_{12}O_2N_4$ und $C_{20}H_{22}O_2N_2$. Zur Erklärung der Isomerie weist *Stöhr* (J. pr. [2] 47, 494) auf die Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome hin.

2) $C_8H_{18}N_2$.

Tetramethylpiperazine.

```
        H   H   H
        |   |   |
  CH3—C—N—C—CH3
        |       |
  CH3—C—N—C—CH3
        |   |   |
        H   H   H
```

Drei Modifikationen: *α*) Fp. 46° (+$2H_2O$: Fp. 84°); *β*) Oel; *γ*) nicht völlig rein erhalten. *Wolff*, B. XXVI, 724. S. u. $C_{22}H_{26}O_2N_2$ und $C_8H_{16}O_2N_4$.

II. **Cn H2n — 4 N 2.**

$C_6H_8N_2$.

Diaminobenzen 1,4-
Paraphenylendiamin.

```
              H   H
              |   |
             C — C
            /     \
  H2N—C          C—NH2
            \     /
             C — C
              |   |
              H   H
```

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen. *α*) rhombisch (labil),

β) monosymmetrisch (stabil). Ob Aufnahme resp. Abgabe von Krystallwasser eine Rolle spielt, ist nicht aufgeklärt. Kommt dies nicht in Betracht, so wäre hier ein Fall von Enantiotropie zu verzeichnen. *Lehmann,* Molekularphysik I, 177.

III. Cn H2n—6 N 2.

$C_{10}H_{14}N_2$. a) Nicotin, s. o. p. 427.

b) Tetrahydronaphtylendiamin, s. o. p. 413.

IV. Cn H2n—12 N 2.

$C_{15}H_{18}N_2$.

a) Methylendi-ortho- und b) di-paratoluidin.

$$CH_3—C_6H_4—\underset{\displaystyle H}{\overset{}{N}}—CH_2—\overset{\displaystyle H}{N}—C_6H_4—CH_3 \quad (?)$$

$$CH_3—C_6H_4—\underset{\displaystyle H}{N}—CH_2—\underset{\displaystyle H}{N}—C_6H_4—CH_3 \quad (?)$$

a) Ortho: Zwei Modifikationen: α) flüssig, in Alkohol leicht löslich; β) fest, Fp. ca. 135°, in Alkohol schwer löslich.

b) Para: Zwei Modifikationen: α) flüssig; β) Fp. ca. 156°.

Ob Metamerie oder Polymerie vorliegt, lässt *Grünhagen* (A. 256, 294, 309) unentschieden.

V. Cn H2n—14 N 2.

$C_{16}H_{18}N_2$.

Hexahydrodiphenylpiazin, α-β-Diphenylpiperazin.

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ C_6H_5— & C & — & N & —CH_2 \\ & | & & | & \\ H— & C & — & N & —CH_2 \\ & | & & | & \\ & C_6H_5 & & H & \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ C_6H_5— & C & — & N & —CH_2 \\ & | & & | & \\ C_6H_5— & C & — & N & —CH_2 \\ & | & & H & \\ & H & & & \end{array}$$

Para (trans) Anti (cis)

Zwei Modifikationen: α) Fp. 122—123° (Para?); β) Fp. 108—109° (Anti?) *Mason* (Soc. 55, 101).

Versuche, isomere Diphenylpiperazine darzustellen und Konfigurationen derselben: *Bischoff,* B. XXV, 2945.

VI. CnH2n—16 N2.

1) $C_{13}H_{10}N_2$.

Carbodiphenylimid $C_6H_5-N=C=N-C_6H_5$ $\quad$ $C_6H_5-N=C=H-C_6H_5$

Zwei Modifikationen: *a*) ölig; *β*) Fp. 158—160°. *Schall* und *Paschkowetzky* (B. XXV, 2880).

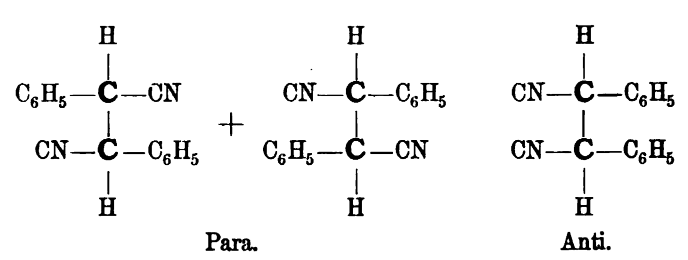
2) $C_{15}C_{14}N_2$.

Carbo-di-p-tolylimid. *a*) Fp. 49—60°; *β*) Fp. 148—149° (l. c.). Umwandlungen und Deutung der Isomerie l. c. 2895 bezw. 2883.

VII. CnH2n—20 N2.

$C_{16}H_{12}N_2$:

Diphenylbernsteinsäurenitrile.



Para. $\qquad$ Anti.

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 160° Para (?); *β*) Fp. 239—240° Anti (?). *Chalanay, Knövenagel,* (B. XXV, 289).

VIII. CnH2n—22 N2.

$C_{16}H_{10}N_2$.

1,2-Dicyan-1,3-Diphenyläther, Dicyanstilbene, Nitrile der Stilbendicarbonsäure.

$$\begin{matrix} CN-C-C_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5-C-CN \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-C-CN \end{matrix}$$

trans. $\qquad$ cis.

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 158 cis (?); *β*) Fp. 242° trans (?). Theoretisches: B. XXV, 301.

IX. CnH2n—30 N2.

p-Tolylphenylketon-Diphenylhydrazone.

$$CH_3\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \qquad CH_3\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2N-\overset{\|}{\mathbf{N}} \qquad \overset{\|}{\mathbf{N}}-N(C_6H_5)_2$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 122°; β) Fp. 95—96°. *Overton*, B. XXVI, 33.

3. Drei Atome Stickstoff enthaltende Verbindungen.

I. CnH2n—3 N3.

$C_{10}H_{17}N_3$.

Imidoisovaleronitrile. $(CH_3)_2CH-\overset{H}{\underset{CN}{\mathbf{C}}}-\overset{H}{N}-\overset{H}{\underset{CN}{\mathbf{C}}}-CH(CH_3)_2$

Zwei Modifikationen: α) Prismen Fp. 52°; β) Oel. *Lipp*, A. 205, 23; *Erlenmeyer, Lipp*, A. 219, 193; ferner B. XIV, 1868.

II. CnH2n—19 N3.

1) $C_{18}H_{17}N_3$.

α-Phenylimidopropionitrile. $C_6H_5\cdot CH_2-\overset{H}{\underset{CN}{\mathbf{C}}}-\overset{H}{N}-\overset{H}{\underset{CN}{\mathbf{C}}}-CH_2\cdot C_6H_5$

Drei Modifikationen: α) Fp. 86—87°; β) Fp. 105—106°, monokline Prismen mit sechsseitiger Umgrenzung; γ) Fp. 108—109° monokline Prismen mit rhombischer Umgrenzung, *Erlenmeyer, Lipp*, A. 219, 192.

2) $C_{24}H_{29}N_3$.

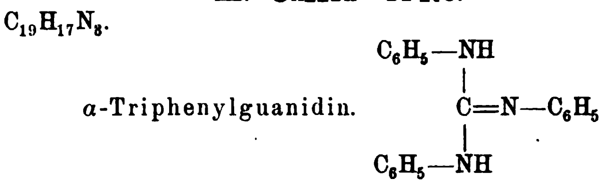
Pentamethylleukanilin. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>N-C_6H_4-\overset{H}{\underset{\underset{\underset{H-N-CH_3}{|}}{C_6H_4}}{C}}-C_6H_4-N<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

Zwei Modifikationen: α) prismatische, β) sphärolithische Kry-

stalle. Letztere stabile Modifikation entsteht aus α noch vor dem Schmelzen, so dass eine Differenz des Schmelzpunktes nicht beobachtet werden kann. *Lehmann,* Molekularphysik I, 202.

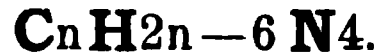


$C_{19}H_{17}N_3$.

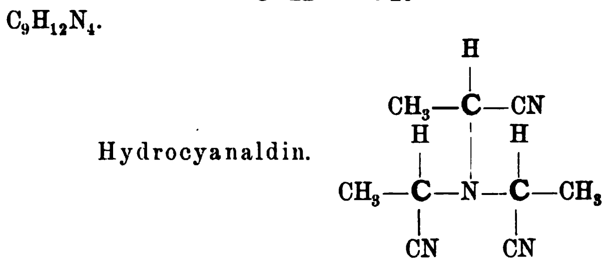


Zwei Modifikationen: α) labil, niedriger schmelzend; β) stabil, höher schmelzend. Die Unterschiede in der Krystallisation der beiden Modifikationen zeigen sich namentlich im polarisierten Licht. *Lehmann,* Molekularphysik I, 199.

4. Vier Atome Stickstoff enthaltende Verbindung.



$C_9H_{12}N_4$.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 115°; β) Fp. 230—232°. Ueber die Möglichkeit, dass Polymerie vorliegt, vgl. *Erlenmeyer, Lipp,* A. 219, 193.

5. Sechs Atome Stickstoff enthaltende Verbindung.

CnH2n—14 N6.

$C_{22}H_{28}N_6$.

Diäthylentriphenylhydrazin.

$(C_2H_4)_2:N \cdot NH \cdot C_6H_3:(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$.

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 179—180°; β) Fp. 167—168°. *Harries*, B. XXVI, 1865. Grund der Isomerie nicht ermittelt.

M. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Halogene enthalten.

1. Chlorhaltige Verbindungen.

I. CnH2n+4 NCl.

1) C_2H_8NCl.

Aethylaminchlorhydrat. $H_2{=}\overset{Cl}{\underset{C_2H_5}{N}}{-}H$ und $H_2{=}\overset{Cl}{\underset{H}{N}}{-}C_2H_5$ (?)

Zwei Modifikationen, die im Verhältnis der Enantiotropie stehen. *Lehmann,* Molekularphysik I, 177.

2) $C_7H_{18}NCl$.

Trimethylisobutylammoniumchlorid. $(CH_3)_2{=}\overset{Cl}{\underset{C_4H_9}{C}}{-}CH_3$ und $(CH_3)_2{=}\overset{Cl}{\underset{CH_3}{N}}{-}C_4H_9$ (?)

Andeutung zweier Modifikationen: *Le Bel,* C. r. 110, 147; 112, 724.

3) $C_{10}H_{24}NCl$. Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid s. o. p. 412).

Vgl. hierzu auch die theoretischen Entwickelungen, s. o. p. 410, und die Isomerie der Platindoppelsalze im Abschnitt **S** dieser Abteilung.

II. CnH2n+2 NCl.

$C_{10}H_{22}NCl$. Chlordiamylamin s. o. p. 183.

III. CnH2n+1 NCl2.

$C_5H_{11}NCl_2$. Dichloramylamin s. o. p. 183.

IV. CnH2n—3 NCl2.

$C_3H_3NCl_2$.

2-Dichlorpropannitril, α_2-Dichlorpropionitril.

$$\begin{array}{c} HC_3 \\ | \\ Cl—C—Cl \\ | \\ CN \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 73,5°; β) flüssig, Sdp. 105°. *Otto* und *Voigt* (J. pr. [2] 36, 78) halten α für höchst wahrscheinlich polymer mit β.

V. C6H2n—6 N3 Cl9.

$C_6H_6N_3Cl_9$.

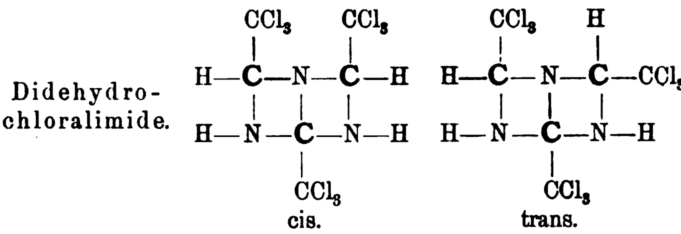
Chloralimide.

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{ccccc} & CCl_3 & H & CCl_3 & \\ & | & | & | & \\ H— & C & —N— & C & —H \\ & | & & | & \\ H— & N & —CH— & N & —H \\ & & | & & \\ & & CCl_3 & & \\ & & \text{cis.} & & \end{array} & & \begin{array}{ccccc} & CCl_3 & H & H & \\ & | & | & | & \\ H— & C & —N— & C & —CCl_3 \\ & | & & | & \\ H— & N & —CH— & N & —H \\ & & | & & \\ & & CCl_3 & & \\ & & \text{trans.} & & \end{array} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) cis Fp. 150—155°; β) trans Fp. 105—106. *Béhal, Choay,* A. ch. (6) 26, 54.

VI. CnH2n—8 N3 Cl9.

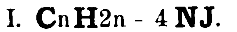
Didehydrochloralimide.



Zwei Modifikationen: α) cis Fp. 106—107°; β) trans Fp. 157°. *Béhal, Choay,* A. ch. (6) 26, 54.

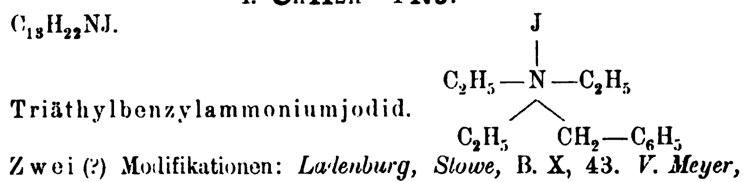
2. Jodhaltige Verbindungen.

I. CnH2n - 4 NJ.



$C_{13}H_{22}NJ$.

Triäthylbenzylammoniumjodid.



Zwei (?) Modifikationen: *Ladenburg, Stowe,* B. X, 43. *V. Meyer,*

B. X, 314. *Le Bel,* C. r. 110, 147. Vgl. $C_7H_{18}NCl$ in Bezug auf die Konfigurationsmöglichkeit.

II. CnH2n—12 NJ.

C_9H_6NJ. Jodchinolin.

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen: α) stabil, monosymmetrisch; β) labil, bedeutend niedriger schmelzend: *Lehmann,* Molekularphysik I, 212.

N. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten.

1) CnHm ON.

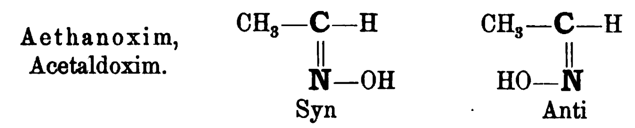
I. CnH2n+3 ON.

$C_{13}H_{29}ON$. Oxypropylendiamylamin, s. o. p. 183.

II. CnH2n+1 ON.

1) C_2H_5ON.

Aethanoxim, Acetaldoxim.



Zwei Modifikationen: α) stabil = Syn, Fp. 46,5°; β) labil = Anti, Fp. 12°.

α geht beim Erhitzen in β über. β scheint beim Stehen an der Luft wieder in α sich zurückzuverwandeln. (Diese Angaben erinnern ausserordentlich an die über das Benzophenon — s. $C_{13}H_{10}O$ — gemachten). *Franchimont,* R. 10, 236. *Dunstan, Dymond,* Soc. 61, 470.

Hantzsch (B. XXIV, 14) begründet die Konfigurationen der Aldoxime überhaupt aus ihren Reaktionen; vgl. hierüber auch die

Zusammenstellung im «Grundriss der Stereochemie» 1) p. 115. *Hantzsch* (B. XXIV, 3479) schlägt die oben gebrauchten Bezeichnungen vor. — *Dollfus* (B. XXV, 1909) bespricht die Konfiguration der Aldoxime, wonach die «Syn»-Form die beständige ist. Die Ausführung der Methode der Konfigurationsbestimmung s. l. c. p. 1914. — *Hantzsch* (B. XXV, 2073) hält es für möglich, dass die oben aufgeführten Modifikationen den gezeichneten Formeln entsprechen; vgl. *v. Miller* und *Plöchl* (B. XXV, 2027).

Ausser in den bei den einzelnen Verbindungen zitierten Abhandlungen sind noch an folgenden Stellen allgemeinere Beziehungen der Oxime überhaupt behandelt worden: *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXIII, 2409; XXIV, 3267, 4225. — *Beckmann,* A. 273, 2. — *Bischoff,* Jahrbuch 1891, 154. — *Claus,* J. pr. (2) 44, 312, 451, 377; 46, 20; 47, 140. — *Hantzsch (Werner),* B. XXIII, 1, 1243, XXIV, 13, 31, 1192, 4018; XXV, 1692, 1908, 2165; XXVI, 1561. *V. Meyer,* A. 269, 116, B. XXIII, 602. — *v. Miller* und *Plöchl,* B. XXV, 2025. — *Minunni,* G. XXII [2], 139, 244. — *Smith,* B. XXIV, 4025. — *Werner,* Dissertation 1890. — *Trapesonzjanz,* B. XXVI, 1428 (Refraktionsvermögen). Eine übersichtliche Gruppierung des Thatsachenmaterials und seine Verwertung für die Hypothese von *Hantzsch* und *Werner* ist in *Hantzsch,* Grundriss der Stereochemie [1]) zu finden.

2) C_3H_7ON.

Propanoxim 1.
Propionaldoxim.

$$\begin{array}{l} C_2H_5-\mathbf{C}-H \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\;\; \mathbf{N}-OH \\ \qquad\;\; \text{Syn} \end{array}$$

Eine Modifikation. Sdp. 131°, für welche *Dollfuss* (B. XXV, 1915) die Synformel begründet.

3) C_4H_9ON.

a) 2-Methylpropanoxim 1,
Isobutyraldoxim.

$$\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & | & & \\ CH_3 & - & C & - \mathbf{C} - & H \\ & & | & \| & \\ & & H & \mathbf{N}-OH & \end{array}$$

Eine Modifikation: Sdp. 139—140°, für welche *Dollfuss* (l. c.) die Synformel begründet.

b) Butanoxim 2,
Methyläthylketoxim.

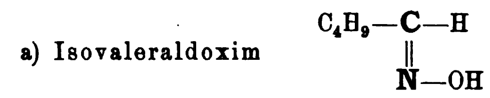
$$\begin{array}{ccc} CH_3-\mathbf{C}-C_2H_5 & \qquad & CH_3-\mathbf{C}-C_2H_5 \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-OH & & HO-\mathbf{N} \end{array}$$

Die Substanz reagiert vorwiegend im Sinne der Formel I, unter-

[1]) Breslau, E. Trewendt, 1893. Sonderabdruck aus dem *Ladenburg*schen Handwörterbuch der Chemie. Band XI, 169—245.

geordnet im Sinne von II. — *Hantzsch,* B. XXIV, 4021. Sdp. 152—153°.

4) $C_5H_{11}ON$.



a) Isovaleraldoxim $C_4H_9—C(=N—OH)—H$

Eine Modifikation: Syn: Sdp. 160—162°. *Dollfuss,* B. XXV, 1915.

b) Pentanoxim 2, Methylnormalpropylketoxim

$CH_3—C(=N—OH)—CH_2—CH_2—CH_3$

Eine Modifikation, welche der gezeichneten begünstigten Form entspricht. *Hantzsch,* B. XXIV, 4021. Sdp. 167°. *Trapesonzjanz,* B. XXVI, 1433.

c) 3-Methylbutanoxim 2, Methylisopropylketoxim.

$CH_3—C(=N—OH)—CH(CH_3)—CH_3$

Eine Modifikation — Sdp. 157—158° — welche hauptsächlich der gezeichneten Konfiguration entspricht; B. XXIV, 4022.

5) $C_5H_{11}ON$. Valeraldoxim, s. o. p. 183.

6) $C_7H_{15}ON$.

Heptanoxim 1, Oenanthaldoxim.

$C_6H_{13}—C(=N—OH)—H$ Syn $\quad$ $C_6H_{13}—C(=N—OH)—H$ (HO—N) Anti

Zwei (?) Modifikationen: *α*) Syn Fp. 50°, *Dollfuss,* B. XXV, 1916; *β*) Anti (?) Oel, *Goldschmidt* und *Zanoli,* B. XXV, 2596.

7) $C_8H_{17}ON$.

a) Oktanoxim 2.

$CH_3—C(=N—OH)—(CH_2)_5—CH_3$

Eine Modifikation: Sdp. 213—217° (713 mm). Hauptsächlich der gezeichneten Form entsprechend; *Hantzsch,* B. XXIV, 4021.

b) Conydrin, s. o. p. 420.

8) $C_{22}H_{45}ON$.

Hexylpalmitylketoxim

$$\begin{array}{c} C_6H_{15}-\mathbf{C}-C_{15}H_{31} \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 35—36°. Versuche, eine zweite zu isolieren, waren vergeblich. *Kipping,* Soc. 63, 464.

III. CnH2n—1 ON.

1) C_4H_7ON.

a) Butenamid 2. Crotonamid.

$$\begin{array}{cc} CH_3-\mathbf{C}-H & H-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| & \| \\ H-\mathbf{C}-CONH_2 & H-\mathbf{C}-CONH_2 \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Nadeln, Fp. 149—152° (*Pinner,* B. XVII, 2008); β) flüssig (*Beilstein, Wiegand,* B. XVIII, 483).

Ob diese Modifikationen geometrisch-isomer sind, ist nicht aufgeklärt.

b) 2-Butenoxim, Crotonaldoxim.

$$\begin{array}{l} CH_3-\mathbf{C}-H \\ \quad\;\; \| \\ H-\mathbf{C}-\mathbf{C}=\mathbf{N} \\ \qquad\;\; | \quad\; | \\ \qquad\;\; H \quad OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 119—120°. Versuche, die Konfiguration zu bestimmen: *Schindler* M. XII, 418, 638. *Dollfuss* (B. XXV, 1920) beweist die Synformel.

2) C_5H_9ON.

3-Methyl-3-Butenoxim 2.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2=C-\mathbf{C}-CH_3 \quad (?) \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Aus Amylennitrosat $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C<\!\!\begin{array}{l} NO_3 \\ C(NOH)\cdot CH_3 \end{array}$ entstehen mit Natriumäthylat vier isomere Körper: α-Oxim, Fp. 45°; β-Oxim, Fp. 68°; γ-Oxim, Fp. 111°; δ) ein Oel. γ und α gehen beim Erwärmen oder Berühren mit Säuren ineinander über.

Das Oel ist ein auch bei sehr niedriger Temperatur hartnäckig flüssig bleibendes Gemenge von α und β. — α, β und γ stehen im Verhältnis der Polymerie: $1,2,3 \times C_5H_9ON_2$. *Wallach,* A. 262, 324.

3) $C_6H_{11}ON$.

β-Methylketoximpentamethylen

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH-CH_2\diagdown \\ \quad | \qquad\quad | \qquad\; C{=}\mathbf{N}-OH \\ \quad CH_2-CH_2\diagup \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 21,5°; β) noch nicht ganz rein erhalten, niedriger schmelzend. *Semmler,* B. XXV, 3518.

4) $C_8H_{15}ON$. Tropin, s. o. p. 426.

5) $C_{10}H_{19}ON$. a) Menthonoxim, s. o. p. 352.
b) Acetylconiin, s. o. p. 417.

IV. CnH2n—3 ON.

6) $C_{10}H_{17}ON$. a) Campheroxim, s. o. p. 373, 381.
b) Pulegonoxim, s. o. p. 402.
c) Fenchonoxim, s. o. p. 397.

V. CnH2n—5 ON.

1) C_7H_9ON.

a) Dihydrobenzaldoxime.

$$\begin{array}{l} \qquad\;\; H \quad H \\ \qquad\;\; C{=}C \\ H_2C \langle \qquad\quad \rangle -\mathbf{C}-H \\ \qquad\;\; C-C \qquad \| \\ \qquad\;\; H_2 \;\; H \qquad \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Oel; β) Fp. 43—44°. — β geht leicht in α über. *Eichengrün, Einhorn,* B. XXIII, 2884.

b) Benzylhydroxylamine.

$$\alpha)\ C_6H_5-CH_2-O-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\mathbf{N}}}-H \qquad \beta)\ C_6H_5-CH_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{\mathbf{N}}}-OH$$

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 118—119° (30 mm) HCl-salz (Blätter) sublimiert bei 230—260° ohne zu schmelzen; β) HCl-salz (Nadeln) Fp. 110°.

α) *Janny,* B. XVI, 175. *Behrend* und *Leuchs,* A. 257, 212, 204. β) *Beckmann,* B. XXII, 429; *Behrend* und *Leuchs,* A. 257, 212, 224. Die Isomerie wird als Strukturisomerie gedeutet. — *Behrend* und *König* (A. 263, 179) leiten für die β-Verbindung aus der Theorie von *Hantzsch* und *Werner* (s. o. p. 100), aus der von *Behrend* (s. o. p. 105) und aus der von *Auwers* und *Meyer* (s. o. p. 110) zwei geometrische Konfigurationen ab und versuchen dieselben zu isolieren.

Giebt man dem Hydroxylamin die von mir für den fünfwertigen Stickstoff (s. o. p. 109) vorgeschlagene Konfiguration, so würden die α- und β-Modifikationen geometrisch-isomer erscheinen: in der α-Form befände sich das Benzyl an der Spitze der Pyramide, wo im Chlorammonium das leicht bewegliche Chloratom, in der β-Form an einer der Basisecken:

$$\alpha)\ O=\overset{C_7H_7}{\overset{|}{N}}\begin{matrix}/H\\ \backslash H\end{matrix} \qquad \beta)\ O=\overset{H}{\overset{|}{N}}\begin{matrix}/H\\ \backslash C_7H_7\end{matrix}$$

2) $C_{10}H_{15}ON$.

a) Carvoxime. $C_{10}H_{14}=N-OH$.

Zwei Modifikationen: α) Carvoxim, Fp. 71°, *Goldschmidt* und *Züsser,* B. XVIII, 1730; β) Iso, Fp. 142—143°.

Goldschmidt und *Kisser,* B. XX, 486, 2073. Ob die beiden Körper strukturidentisch sind, steht nicht fest; vgl. oben p. 338.

b) Dipentencarvoxim, s. o. p. 340.

VI. CnH2n—7 ON.

1) C_7H_7NO.

Benzaldoxime.

$$\begin{matrix}C_6H_5-\mathbf{C}-H\\ \|\\ \mathbf{N}-OH\\ \text{Syn.}\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5-\mathbf{C}-H\\ \|\\ HO-\mathbf{N}\\ \text{Anti.}\end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: α) flüssig; β) Iso = Syn; Fp. 128—130°. β geht beim Erhitzen für sich, viel rascher durch Vermischen mit verdünnter Schwefelsäure in α über. α: *Petraczek,* B. XV, 2785, XVI, 824. *Lach,* B. XVI, 1786, XVII, 1570.

α und β: *Beckmann,* B. XX, 2766; XXII, 429, 531: Molekulargewicht, Konfigurationen und Spaltungen. *Behrend* und *Leuchs* (B. XXII, 617), Strukturisomerie: vgl. *V. Meyer,* B. XVI, 167.

$$\alpha)\ H-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}=N-OH \qquad \beta)\ H-\overset{C_6H_5}{\overset{|}{C}}\begin{matrix}/NH\\ |\\ \backslash O\end{matrix}$$

Beckmann (B. XXII, 1531) spricht sich auf Grund der Spaltung der Benzylhydroxylamine für die Strukturisomerie aus und begründet dieselbe weiter B. XXII, 1588. — *Auwers* und

V. Meyer (B. XXII, 1985) und *Auwers* und *Dittrich* (B. XXII, 1999) sehen die Strukturverschiedenheit für erwiesen an. — *Lachowicz* (B. XXII, 2888) erhält die α-Verbindung aus Hydrobenzamid. — *Goldschmidt* (B. XXII, 3112) bestreitet die Strukturverschiedenheit. — *Hantzsch* und *Werner* (B. XXIII, 14) schliessen sich dem an, stellen (p. 20) die oben gegebenen sterischen Formeln auf und begründen die Synformel für das Isobenzaldoxim. — *Auwers* (XXIII, 400) hält die Strukturidentität nicht für nachgewiesen. — *Behrend* (B. XXIII, 457) hält ebenfalls die Beweise von *Goldschmidt* nicht für bindend. — *V. Meyer* (B. XXIII, 595) spricht sich für die Strukturverschiedenheit aus. — *Hantzsch* und *Werner* (B. XXIII, 1247) erklären, dass die für das Isobenzaldoxim aufgestellte Strukturformel nicht den Beziehungen zum gewöhnlichen Oxim entspreche und halten an den Stereoformeln fest. — *Beckmann* (B. XXIII, 1681) diskutiert die Berechtigung der Stereoformeln. — *Behrend* und *König* (B. XXIII, 1773) berichten über ein dimolekulares Benzaldoxim. — *Goldschmidt* (B. XXIII, 2177) begründet aus der Existenz der zwei isomeren «Sauerstoffäther» die Strukturidentität der beiden Oxime. — *Beckmann* (B. XXIII, 3329) erörtert, dass auch seinen Formeln Stereoisomere entsprechen können:

```
  N—O—X    X—O—N            N—X       X—N
  ||            ||    ;     |\         /|
H—C—C6H5     H—C—C6H5       | >O     O< |
                            |/         \|
                          H—C—C6H5  H—C—C6H5
```

Derselbe (B. XXIII, 3331) glaubt, dass die Stereochemie des Stickstoffs in den isomeren Ketoximen eine sicherere Grundlage gefunden habe, als in den isomeren Aldoximen.

Hantzsch (B. XXIV, 18, 31) zeigt, dass *Beckmann*'s Annahme über die Beziehungen der β-Aldoximen zu den Nitrilen und Amiden unrichtig sind. — *Minunni* (G. XXI, 113) stellt die Stereoisomerie der Oxime in Abrede. *Hantzsch* (B. XXIV, 1192) kritisiert diese Ansicht. — *Claus* (J. pr. [2] 45, 388, 392) weist auf die Unterschiede zwischen Ketoximen und Aldoximen hin. Vgl. hierzu *Hantzsch*, B. XXV, 1692; *Claus*, J. pr. [2] 46, 43.

2) C_8H_9ON.

a) Acetanilid.

```
CH3—C—N—C6H5       CH3—C—OH
    || |       =       ||      (?)
    O  H               N—C6H5
```

Zwei Modifikationen: α) monosymmetrisch (?) labil; β) rhombisch stabil. α schmilzt niedriger. *Lehmann*, Molekularphysik I, 199.

b) Phenylacetsynaldoxim.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-\mathbf{C}-H \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \\ \qquad\qquad\quad\;\, \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 97—99°; Syn. *Dollfuss*, B. XXV, 1917.

c) o-Toluylantialdoxim.

$$\begin{array}{l} CH_3{\cdot}C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \\ \qquad\quad HO-\mathbf{N} \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 48—49°. Anti. *Dollfuss*, B. XXV, 1921.

d) Acetophenonoxim.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\mathbf{C}-CH_3 \\ \qquad\quad\;\, \| \\ \quad HO-\mathbf{N} \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 59°. Syn. *Hantzsch*, B. XXIV, 3482. Vgl. *Claus*, J. pr. [2] 46, 40.

3) $C_9H_{11}ON$.

a) Phenyl-Propanoxim 1, Hydrozimmtsynaldoxim.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH_2-CH_2-\mathbf{C}-H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\, \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\;\, \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Oel, Syn. *Dollfuss*, B. XXV, 1918.

b) Phenylaethylketoxim

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\mathbf{C}-CH_2-CH_3 \\ \qquad\quad\;\, \| \\ \quad HO-\mathbf{N} \end{array}$$

Eine (?) Modifikation: Fp. 52—53°. *Trapesonzjanz*, B. XXVI, 1427.

4) $C_{11}H_{15}ON$.

a) Cuminaldoxime.

$$\begin{array}{l} C_3H_7{\cdot}C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \qquad\qquad\quad\;\, \| \\ \qquad\qquad\quad\;\, \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Cumin: Fp. 58°; β) Iso: Fp. 112°. *Goldschmidt*, B. XXIII, 2175; vgl. *Minunni, Corsetti*, G. XXII [2], 149.

b) Cyancampher s. o. p. 379.

$C_{12}H_{17}ON$. Cyanmethylcampher s. o. p. 379.

$C_{13}H_{19}ON$. Cyanäthylcampher s. o. p. 379.

$C_{14}H_{21}ON$. Cyanpropylcampher s. o. p. 370.

VII. CnH2n—9 ON.

C_9H_9ON (siehe auch $C_{18}H_{18}O_2N_2$).

Zimmtsynaldoxim. C_6H_5—CH=CH—C(—H)=N—OH

Eine Modifikation. Fp. 135°. Syn. *Dollfuss*, B. XXV, 1919.

VIII. CnH2n—11 ON.

1) C_9H_7ON.

Carbostyril und Oxychinolin.

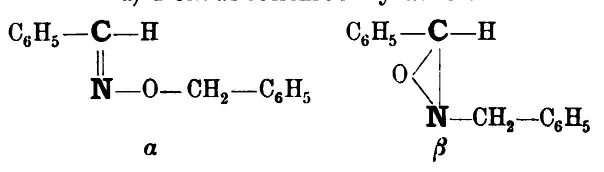
Zwei Modifikationen, die im Verhältnis der Monotropie stehen. *Lehmann*, Molekularphysik I, 208; Z. Kr. 18, 466.

2) $C_{15}H_{21}ON$. Benzoylconiin s. o. p. 417 und 418.

IX. CnH2n—15 ON.

1) $C_{14}H_{13}ON$.

a) Benzaldoximbenzyläther.



Zwei Modifikationen, welche für strukturisomer im Sinne obiger Formeln gelten. *a*) Oel. *Beckmann*, B. XXII, 435; *β*) sog. Stickstoffäther Fp. 81—82° (l. c.). *Beckmann*, B. XXII, 514, spaltet *α* mit Salzsäure zu *α*-Benzylhydroxylamin, *β* zu *β*-Benzylhydroxylamin. — *Beckmann*, B. XXII, 3331, begründet die obigen Formeln. *Werner*, Dissertation 1890, 16, erkennt die Formeln für den sog. Stickstoffäther und damit die Strukturverschiedenheit an. — *König* (Dissertation 1891, 10, 16) entwickelt für den *β*-Aether vier Konfigurationen. *Kothe* (A. 266, 317) erhält die *α*-Modifikation (?) durch Oxydation von *α*-Dibenzyl-

hydroxylamin. *Goldschmidt* (B. XXIV, 3114) hält es für unzulässig, aus den von ihm zugegebenen Konstitutionsformeln der Benzyläther auf die der freien Oxime zu schliessen. *Beckmann* und *Fellrath* (A. 273, 1) resumieren die verschiedenen Angaben und bleiben bei obigen Formeln stehen.

b) Tolylphenylketoxime.

$$\begin{array}{cc} CH_3-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & CH_3-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \Vert & \Vert \\ HO-\mathbf{N} & \mathbf{N}-OH \\ \text{Syn.} & \text{Anti.} \end{array}$$

Ortho.

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 95—98°; β) Anti: Fp. 105°. *Smith,* B. XXIV, 4046.

Para.

Zwei Modifikationen: α) Syn, labil: Fp. 115—116°; β) Anti, stabil: Fp. 154°. *Hantzsch,* B. XXIV, 58, 3482. Vgl. *Wegerhoff,* A. 252, 11.

2) $C_{15}H_{15}ON$.

p-Aethylbenzophenonoxim.

$$\begin{array}{cc} C_2H_5-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & C_2H_5-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \Vert & \Vert \\ HO-\mathbf{N} & \mathbf{N}-OH \\ \text{Syn.} & \text{Anti.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 108°; β) Anti: Fp. 142°. *Smith,* B. XXIV, 4030.

3) $C_{16}H_{17}ON$.

a) p-Normalpropylbenzophenonoxime.

$$CH_3-CH_2-CH_2-C_6H_4-\mathbf{C}(\mathbf{N}OH)-C_6H_5.$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 130°; β) Anti: Fp. 104°.

b) p-Isopropylbenzophenonoxim.

$$\begin{array}{l} CH_3-CH-C_6H_4-\mathbf{C}(\mathbf{N}OH)-C_6H_5. \\ \quad\quad\ \ | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 106°; β) Anti: Fp. 132°. *Smith,* l. c. 4033 ff.

4) $C_{18}H_{21}ON$. Cyanbenzylcampher s. o. p. 379.

X. CnH2n—23 ON.

1) $C_{19}H_{15}ON$.

a) p-Phenylbenzophenoxim.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-\mathbf{C}-C_6H_4-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad HO-\mathbf{N} \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 193°. Versuche, das Isomere darzustellen und Konfigurationsbestimmung: *Koller,* M. XII, 503, 506.

b) Phenylbenzimidophenyläther.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad OC_6H_5 \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 104°. Stereochemisches: *Hantzsch,* B. XXVI, 927.

2) $C_{20}H_{17}ON$.

Tolylbenzimidophenyläther.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-C_6H_4-CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad O-C_6H_5 \end{array}$$

Eine Modifikation. Fp. 120°, l. c.

3) $C_{21}H_{19}ON$.

a) p-Tolylphenylketoximbenzyläther.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & \quad & CH_3-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_7H_7O-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-OC_7H_7 \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Syn: Fp. 85°; *β*) Anti: Fp. 51°. *Hantzsch* erklärt beide für strukturidentisch auf Grund der Spaltung mit Jodwasserstoff. B. XXIII, 2330, 2777.

b) p-Methoxylbenzophenon-p-Toluidin.

$$\begin{array}{ccc} CH_3O\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & \quad & CH_3O\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-C_6H_4-CH_3 & & CH_3-C_6H_4-\mathbf{N} \end{array}$$

Andeutung zweier Modifikationen: *Hantzsch* und *Kraft,* B. XXIV, 3520. Vgl. *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXIV, 4230; *v. Miller* u. *Plöchl,* B. XXV, 1026.

XI. CnH2n—27 ON.

1) $C_{23}H_{19}ON$.

Methyltriphenylpyrrholon.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C\!-\!-C-H \\ |\quad\; \| \\ O=C\quad C-C_6H_5 \\ \diagdown\;\diagup \\ N \\ | \\ CH_3(C_2H_5)(C_3H_7) \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) asymmetrisch Fp. 143°; β) rhomboëdrisch-hexagonal Fp. 138°. *Japp* und *Klingemann,* Soc. 57, 698.

2) $C_{24}H_{21}ON$. Aethyltriphenylpyrrholon (Formel analog dem vorigen).

Zwei Modifikationen: α) asymmetrisch Fp. 123°; β) monosymmetrisch Fp. 129°.

3) $C_{25}H_{23}ON$. Propyltriphenylpyrrholon (Formel analog der Methylverbindung s. o.)

Zwei Modifikationen: α) monosymmetrisch Fp. 95—98°; β) rhombisch Fp. 104—105°. l. c.

XII. CnH2n—33ON.

$C_{29}H_{23}ON$.

α-β-γ-Triphenyl-γ-Benzoylbuttersäurenitril.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-C-COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CH \\ | \\ C_6H_5-C-CN \\ | \\ H \end{array}$$

Versuche, zwei Stereoisomere zu erhalten: *Knövenagel* und *Weissgerber,* B. XXVI, 446.

2. CnHmON2.

I. CnH2n—4 ON2.

$C_{15}H_{26}ON_2$. a) Limonennitrolpiperidin s. o. p. 334.
b) Dipentennitrolpiperidin s. o. p. 339.

II. CnH2n—8 ON2.

1) $C_{24}H_{40}ON_2$. Oelsäure und Elaïdinsäurephenylhydrazide. *α*) Fp. 72—73°; *β*) Fp. 98—99°. *Duden*, B. XXV, 122.

2) $C_{28}H_{48}ON_2$.

Eruka- und Brassidinsäurephenylhydrazide.

$$\begin{array}{ccc} C_{19}H_{39}-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-C_{19}H_{39} \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-CON_2H_2C_6H_5 & & H-\mathbf{C}-CON_2H_2C_6H_5 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) trans = Eruka, Fp. 82°; *β*) cis = Brassidin, Fp. 95°. *Holt*, B. XXV. 2671.

III. CnH2n—10 ON_2.

1) $C_{16}H_{22}ON_2$. a) Limonennitrolanilide s. o. p. 334.
b) Dipentennitrolanilide s. o. p. 339.

2) $C_{17}H_{24}ON_2$. a) Limonennitrolbenzylamin s. o. p. 335.
b) Dipentennitrolbenzylamin s. o. p. 340.
c) Sylvesternnitrolbenzylamin s. o. p. 341.

IV. CnH2n—14 ON2.

1) $C_{13}H_{12}ON_2$.

a) Benzylphenylnitrosamin.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-CH_2C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad N{=}O \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) stabil, gewöhnliche Fp. 58°; *β*) labil. *Lehmann*, Molekularphysik I, 211. Z. Kr. X. 332.

b) Amidobenzophenonoxime.

$$\begin{array}{ccc} NH_2C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & & NH_2C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-OH & & HO-\mathbf{N} \\ \text{Anti.} & & \text{Syn.} \end{array}$$

I. Ortho.

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 156°; *β*) Fp. 123—125°. *Auwers* und *Meyenburg*, B. XXIV, 2385.

II. Para.

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 168°; Anti (?); *β*) Fp. 126° Syn (?), *Smith*, B. XXIV, 4039.

2) $C_{14}H_{14}ON_2$.

p-Azoxytolule.

$$CH_3—C_6H_4—N—N—C_6H_4—CH_3$$
(O an beide N gebunden)

Janowski (M. IX, 831) beschreibt zwei Modifikationen: α) blassgelbe Nadeln (monoklin Fp. 70°); β) orangerote flache Prismen, Fp. 75°. Krystallform: Z. Kr. 15, 213. *Janowski* (M. X, 596 und B. XXII, 1173) stellt folgende Formeln auf, die die stereochemische Isomerie zeigen sollen:

$$CH_3\langle C_6H_4 \rangle—\overset{O}{N}—\overset{H}{N}—\langle C_6H_4 \rangle—CH_3$$

und

$$CH_3\langle C_6H_4 \rangle—\overset{O}{N}—\underset{H}{N}—\langle C_6H_4 \rangle—CH_3$$

Hantzsch, Werner, B. XXIII, 23, erteilen den beiden Körpern die folgenden Stereoformeln:

$$\begin{array}{c} N—C_6H_4—CH_3 \\ O \cdots | \cdots O \\ N—C_6H_4—CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} N—C_6H_4—CH_3 \\ O \cdots | \cdots O \\ CH_3C_6H_4—N \end{array} \quad [o \cdots o{=}O''],$$

welche sie, B. XXIII, 1245, zurücknehmen, nachdem die Isomerie als auf anderen Ursachen beruhend aufgeklärt wurde; vgl. ferner B. XXIII, 1737; A. 255, 310. — *Werner,* 1890, 25; *van't Hoff-Meyerhoffer,* 1892, 117.

V. CnH2n—18 ON2.

$C_{14}H_{10}ON_2$.

Anhydrid der Benzildioxime:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C{=}N \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle O \\ C_6H_5—C{=}N \end{array}$$

Eine Modifikation, die aus den drei Dioximen entsteht. *Auwers,* 1890, 98.

VI. CnH2n—22 ON2.

1) $C_{20}H_{18}ON_2$.

Phenylhydrazon des Anisylphenylketons.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\mathbf{C}-C_6H_4OCH_3 & & C_6H_5-\mathbf{C}-C_6H_4OCH_3 \\ \| & & \| \\ C_6H_5-NH-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-NH-C_6H_5 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 132; β) Fp. 90°. *Hantzsch, Kraft,* B. XXIV, 3526. Vgl. *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXIV, 4226. *Claus,* J. pr. [2] 45, 377, 47, 267; *Hantzsch,* B. XXV, 1699; *Overton,* B. XXVI, 21.

2) $C_{22}H_{22}ON_2$.

Anisylphenylketonchlorid + Amidodimethylanilin.

$$CH_3OC_6H_4-\underset{\displaystyle O-C_6H_5}{\underset{|}{C}}=N\cdot C_6H_4N(CH_3)_2$$

Eine Modifikation: Fp. 116°. Stereochemisches: *Hantzsch,* B. XXVI, 927.

VII. CnH2n—30 ON2.

$C_{26}H_{22}ON_2$.

Anisylphenylketondiphenylhydrazone.

$$\begin{array}{ccc} CH_3O\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 & & CH_3O\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-N(C_6H_5)_2 & & (C_6H_5)_2N-\mathbf{N} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 151°; β) Fp. 115°. *Overton,* B. XXVI, 30. *Claus,* J. pr. [2] 47, 267: Kritik der stereochemischen Formeln.

3. CnHmON3.

I. CnH2n—9ON3.

$C_9H_9ON_3$.

Acetyltoluylenazimid $CH_3-C_6H_4\langle N | N \rangle N-CO-CH_3$ (?)

Zwei Modifikationen: α) Fp. 130,5°; β) Fp. 93—94°. Beide ineinander überführbar. Isomerieerklärung: *Gattermann,* B. XXIII, 1734.

4. CnHmO2N.

I. CnH2n+3O2N.

1) $C_6H_{15}O_2N$. Amylaminformiat, s. o. p. 183.

2) $C_8H_{19}O_2N$. Amylaminpropionat, s. o. p. 183.

3) $C_{10}H_{23}O_2N$. Amylaminvalerat, s. o. p. 183.

4) $C_{13}H_{29}O_2N$. Diisobutylaminvalerat, s. o. p. 184.

II. CnH2n+1O2N.

1) $C_3H_7O_2N$.

a) 2-Nitropropane.

```
     CH3
      |
  H—C—NO2
      |
     CH3
```

Zwei Modifikationen: α) Sdp. 115—118° (*v. Mayer,* A. 171, 39; *Pribram, Handl,* M. II, 654).

β) Sdp. 43—44° (*Kisel,* J. r. G. XVI, 135; *Bewad,* J. r. G. XXII, 48).

Ob letzteres identisch ist mit Isopropylnitrit $(CH_3)_2CH—O—NO$ (*Bewad,* J. r. G. XXIV, 125 f; *Silva,* Bl. 12, 227), ist nicht nachgewiesen.

b) Alanin, α-Amidopropionsäure, s. o. p. 193.

2) $C_5H_{11}O_2N$. Amylnitrit, s. o. p. 182.

3) $C_6H_{13}O_2N$. Leucin, Amidocapronsäure, s. o. p. 195, 196.

III. CnH2n—1O2N.

$C_5H_{10}N{\cdot}COOH$.

1) $C_6H_{11}O_2N$. Pipecolinsäure; Nipecotinsäure; Isonipecotinsäure; Hygrinsäure, Säure aus Chrysanthemin.

Zusammenstellung der Eigenschaften und Ansichten über die Isomerie: *Ladenburg,* B. XXV, 2775.

Bei den Monosubstitutionsprodukten des Piperidins ist Raumisomerie möglich, indem die dritte nicht dem Ring angehörende Valenz des Stickstoffs zu der das Piperidin monosubstituierenden Gruppe in cis- oder in trans-Stellung sich befinden kann.

```
   /C—C\             H
  N     C            |  /C—C\
  | \C—C/           N       C
  H   |               \C—C/
      X                 |
                        X
```

Solche Isomerie vermutet *Ladenburg* beim Coniin. Vergl. übrigens Diphenylpiperazin und o. p. 408.

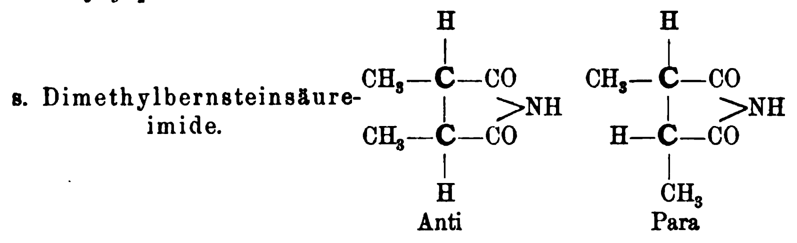
$C_{16}H_{18}N_2$.

2) $C_{11}H_{21}O_2N$. Mentholurethan, s. o. p. 351.

IV. CnH2n—3 O2N.

$C_6H_9O_2N$.

s. Dimethylbernsteinsäure-imide.



Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 106°; β) Para: Fp. 78°.

Bischoff, Voit, B. XXIII, 642. *Zelinsky* (B. XXII, 653) nimmt für beide Säuren nur ein Imid vom Fp. 109—110° an.

V. CnH2n—5 O2N.

1) $C_4H_3O_2N$.

Maleïnsäureimid (?)

```
H—C—CO              H—C—CO
  ||  >NH    oder     ||  >O
H—C—CO              H—C—C=NH
```

Eine Modifikation, von der indess noch nicht aufgeklärt ist, ob ihr obige Formel zukommt.

2) $C_5H_5O_2N$.

a) Citraconimid.

```
CH3—C—CO             CH3—C—CO                CH3—C—C=NH
    ||  >NH   oder       ||  >O      bezw.       ||  >O
 H—C—CO               H—C—C=NH                H—C—CO
```

Eine Modifikation: Fp. 109—110°, deren Konstitution noch nicht feststeht (A. 77, 274; G. XII, 501; XV, 184).

b) Furfuraldoxime.

```
C4H3O  C  H          C4H3O  C  H
       ||                   ||
       N  OH            HO  N
      Syn.                 Anti.
```

Zwei Modifikationen: *a*) Syn: Fp. 89°; *β*) Anti: Fp. 73—74°. *Goldschmidt, Zanoli,* B. XXV, 2573.

3) $C_6H_7O_2N$.

a) Dimethylmaleïnsäureimid.

$$\begin{array}{l} CH_3-\mathbf{C}-CO \\ \quad\;\; \| \quad\; >NH \\ CH_3-\mathbf{C}-CO \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 118° (*Weidel, Brix,* M. III, 610). Siehe die Formeln bei $C_4H_3O_2N$.

b) Methylfurfuraldoxime: Fp. 91—92° (Stickstoffäther aus beiden Oximen: *Goldschmidt, Zanoli,* B. XXV, 2587).

4) $C_7H_9O_2N$.

Methyläthylmaleïnsäureimid

$$\begin{array}{l} CH_3-\mathbf{C}-CO \\ \quad\;\; \| \quad\; >NH \\ C_2H_5-\mathbf{C}-CO \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. ca. 62° (*Bischoff,* B. XXIV, 2023. Vergl. die Formeln von $C_5H_5O_2N$ (Citraconimid).

5) $C_8H_{11}O_2N$. Phenylalanin, s. o. p. 203.
6) $C_9H_{13}O_2N$. Anhydroecgonin, s. o. p. 422.
7) $C_{10}H_{15}O_2N$. a) Camphersäureimid, s. o. p. 387.
b) Nitrosocampher, s. o. p. 375.
8) $C_{11}H_{17}O_2N$. a) Oxycamphonitrilcarbonsäure, s. o. p. 395.
b) Anilinvalerat, s. o. p. 184.
9) $C_{13}H_{21}O_2N$. Oxycamphonitrilcarbonsäureäthylester, s. o. p. 395.

VI. CnH2n—7 O2N.

1) $C_7H_7O_2N$.

Oxybenzaldoxim.

$$\begin{array}{l} HO-C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad H-O-\mathbf{N} \end{array}$$

I. Ortho: Eine Modifikation, Fp. 57°. *Lach,* B. XVI, 1780. *Beckmann,* B. XXIII, 3320. *Dollfuss,* B. XXV, 1908, 1924.

II. Meta: Eine Modifikation: Fp. 87,5°. Die Ausbeute ist theoretisch. Es scheint sich daher bei der Oximierung des m-Oxybenzaldehyds keine isomere Modifikation zu bilden. *Clemm,* B. XXIV, 826.

III. Para: Eine Modifikation: Fp. 72—73°. *Dollfuss,* B. XXV, 1925. Die drei Körper entsprechen der oben gezeichneten «Anti-Form».

2) $C_8H_9O_2N$.

Anisaldoxime.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-O-C_6H_4-\mathbf{C}-H & & CH_3-O-C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-OH & & HO-\mathbf{N} \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

I. Ortho: Eine Modifikation: Fp. 92° (Anti). *Dollfuss,* B. XXV, 1933.

II. Para: Zwei Modifikationen: α) Fp. 61—62°; β) Fp. 133°. *Beckmann,* B. XXIII, 1687; *Goldschmidt,* B. XXIII, 2165.

3) $C_9H_{11}O_2N$.

a) Methyl-anisaldoxime.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-O-C_6H_4-\mathbf{C}-H & & CH_3-O-C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-O-CH_3 & & CH_3-O-\mathbf{N} \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 43°; β) Oel. — β geht mit HCl in α über, auch beim Destillieren bei Anwesenheit von einer Spur Jod. *Goldschmidt,* B. XXIII, 2164, 2166.

b) Benzoyl-Aethyl-Hydroxylamine

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\mathbf{C}-O-C_2H_5 & & C_6H_5-\mathbf{C}-O-C_2H_5 \\ \| & & \| \\ HO-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-OH \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

α) Fp. 53,5°. Aethylsynbenzhydroximsäure = Benzenylimido-Aethyläther = α-Aethylbenzhydroxamsäure. *Eiseler,* A. 175, 328; *Gürke,* A. 205, 285; *Lossen* und *Zami,* A. 182, 221, B. XVII, 1587; *Tiemann* und *Krüger,* B. XVIII, 742; *Werner,* B. XXV, 29, 37; XXVI, 1565; *Lossen,* B. XXV, 433.

β) Fp. 67,5—68°: Aethylantibenzhydroximsäure, auch als β-Modifikation der vorigen bezeichnet: *Gürke,* A. 205, 286; *Pieper,* A. 217, 5; *Werner,* B. XXV, 29, 37; XXVI, 1566; *Lossen,* B. XXV, 433.

γ) Fp. 64—65°: Benzhydroxamsäureäthyläther. *Gürke, Tiemann* und *Krüger* l. c.

δ) Flüssig: Benzoximidoäthyläther. *Pinner,* B. XVII, 185.

Stereochemische Beziehungen der beiden letzten Verbindungen sind nicht nachgewiesen.

Zur Orientierung über die Litteratur der substituierten Hydroxylamine (Oxime s. bei C_2H_5ON) diene folgende Zusammenstellung:

Lossen (und Schüler): A. 175, 257; 178, 213; 181, 384; 182, 214; 186, 1; 205, 291; 217, 1; 252, 170. — B. XVIII, 1189; XXIV, 4059; XXV, 433. — *Tiemann* (und *Krüger*): B. XVIII, 727;

XXIV, 3447, 4062. — *Behrend* (und Schüler): A. 257, 203; 263, 170, 265, 238; 266, 310. — *Hantzsch, Werner:* B. XXIII, 21, 1243, 2764; XXV, 27. — *V. Meyer (Auwers):* B. XXIII, 595, 611, 2403.

4) $C_{11}H_{15}O_2N$. Aethyläther obiger Säuren: nur in einer Modifikation (ölig) bekannt: *Lossen,* A. 252, 186; *Werner,* B. XXV, 41.

VII. CnH2n—9 O2 N.

1) $C_8H_7O_2N$.

a) Benzoylformoxim, ω-Isonitrosoacetophenon.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-CO-\mathbf{C}-H & & C_6H_5-CO-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-OH & & HO-\mathbf{N} \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 127°, welcher die Synkonfiguration zukommt. *Söderbaum,* B. XXIV, 1381.

b) Phenylnitroäthylene, Nitrostyrol.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-NO_2 & & H-\mathbf{C}-NO_2 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 58°; β) Fp. 172—180°. — α geht bei längerem Liegen am Licht in β über. *Priebs* (A. 225, 340) glaubt, dass β vielleicht mit α polymer sei. *van't Hoff* (1887, 78), *Meyerhoffer* (1892, 84) weisen auf die Möglichkeit der geometrischen Isomerie hin. *Erdmann* (B. XXIV, 2774) glaubt, dass das «einzig bekannte» (?) Phenylnitroäthylen der trans-Form entspricht.

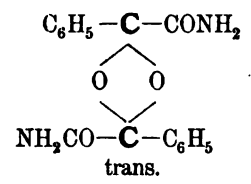
c) Benzoylameisensäureamide.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-CO-NH_2 \\ \| \\ O \end{array}$$

Drei Modifikationen: α) Fp. 90—91°; β) + H_2O Fp. 64—65°; γ) Fp. 134—135°. *Claisen,* B. XII, 633; *Buchka,* B. XX, 397. — Falls die Vermutung *Claisen's*, dass hier Polymerie im Sinne der Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-CONH_2 \\ / \quad \backslash \\ O \quad\quad O \\ \backslash \quad / \\ C_6H_5-\mathbf{C}-CONH_2 \\ \text{cis.} \end{array}$$

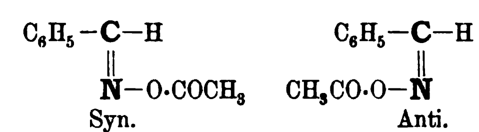
auftritt, wäre cis- und trans-Form denkbar:



trans.

2) $C_9H_9O_2N$.

Acetbenzaldoxime.



Zwei Modifikationen: α) = Anti: Oel; β) = Syn: Fp. 55—56°. *Hantzsch,* B. XXIV, 17, 38.

VIII. CnH2n—11 O2N.

1) $C_{11}H_{11}O_2N$.

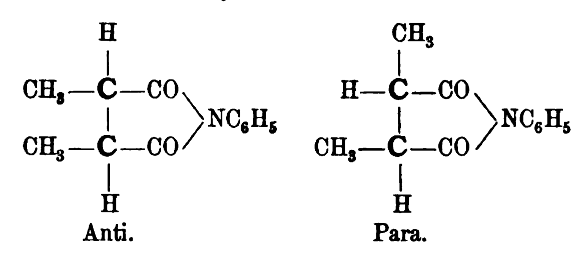
Zimmtaldoximacetat.

$$C_6H_5—CH=CH—C(H)=N—O—CO—CH_3.$$

Eine Modifikation: Fp. 69--70°. Zerfällt leicht in Essigsäure und Zimmtsäurenitril. *Dollfuss*, B. XXV, 1920.

2) $C_{12}H_{13}O_2N$.

s-Dimethylbernsteinsäureanil.



Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 146°; β) Para: Fp. 126° (nicht rein erhalten, besteht zur Hälfte aus α. *Bischoff, Voit,* B. XXIII, 643.

3) $C_{17}H_{23}O_2N$. Bornylphenylurethan s. o. p. 362.

IX. CnH2n—13 O2N.

1) $C_{10}H_7O_2N$.

a) Cinchoninsäure:

```
          H     COOH
          |      |
          C      C
        /   \  /   \
   H—C       C       C—H
     |       |       |
   H—C       C       C—H
        \   /  \   /
          C      N
          |
          H
```

Je zwei Modifikationen sowohl im wasserhaltigen als im wasserfreien Zustande. — *Muthmann,* Z. Kr. 15, 398.

b) Maleïnanil

```
H—C—CO\
  ||    >NC6H5
H—C—CO/
```

Eine Modifikation. Fp. 90—91°. *Anschütz, Wirtz,* A. 239, 143.

2) $C_{11}H_9O_2N$.

Citraconanil.

```
CH3—C—CO\
    ||    >NC6H5.
  H—C—CO/
```

Eine Modifikation: Fp. 96° (98°). Sdp. 171,7° bei 12 mm. *Anschütz, Wirtz,* A. 209, 142. Ferner A. 77, 277; B. XIX, 1375.

3) $C_{12}H_{11}O_2N$.

a) Dimethylmaleïnsäureanil.

```
CH3—C—CO\
    ||    >NC6H5
CH3—C—CO/
```

Eine Modifikation: Fp. 96°. *Rach,* A. 234, 39.

b) Benzyläther des Furfuraldoxim

```
   C4H3O                H
     |                  |
   H—C\           C4H3O—C\
     | >O               | >O
  C7H7N/             C7H7N/
```

Die zwei Modifikationen: α) Fp. 88°; β) Fp. 65° (*Werner,* B. XXIII, 2338), denen *Werner* obige Formeln erteilte, existieren nicht (β ist ein Hydrat von α): *Goldschmidt, Zanoli,* B. XXV, 2577.

4) $C_{17}H_{21}O_2N$. Oxycamphonitrilcarbonsäurephenylester s. o. p. 395.

5) $C_{18}H_{23}O_2N$. Oxycamphonitrilcarbonsäurebenzylester s. o. p. 395.

X. CnH2n—15 O2N.

1) $C_{13}H_{11}O_2N$.

Oxybenzophenonoxim.

$$\underset{\text{Anti}}{\begin{matrix} HO{-}C_6H_4{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Syn}}{\begin{matrix} HO{-}C_6H_4{-}C{-}C_6H_5 \\ \| \\ HO{-}N \end{matrix}}$$

I. Metaderivate: Zwei Modifikationen: *α*) Anti: Fp. 126°; *β*) Syn: Fp. 76°.

II. Paraderivate: Zwei Modifikationen: *α*) Anti: Fp. 125°, 152° (?); *β*) Syn: Fp. 81°. *Smith*, B. XXIV, 4040, 4045.

2) $C_{14}H_{13}O_2N$.

a) Benzoïnoxim.

$$\begin{matrix} H \\ | \\ C_6H_5{-}C{-}C{-}C_6H_5 \\ |\quad\ \| \\ OH\ N{-}OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H \\ | \\ C_6H_5{-}C{-}{-}{-}C{-}C_6H_5 \\ |\qquad\ \| \\ OH\ HO{-}N \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 151°; *β*) Fp. 98—99°. *Werner*, B. XXIII, 2333.

b) p-Methoxyl-benzophenonoxime:

$$\underset{\text{labil}}{\begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}C_6H_4{-}OCH_3 \\ \| \\ HO{-}N \end{matrix}} \qquad \underset{\text{stabil}}{\begin{matrix} C_6H_5{-}C{-}C_6H_4{-}OCH_3 \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}}$$

Zwei Modifikationen: *α*) labil Fp. 137—138°; *β*) stabil Fp. 115—116°. *Hantzsch*, B. XXIV, 54.

c) Salicylaldoximbenzyläther:

$$\begin{matrix} HO{-}C_6H_4{-}C{-}H \\ \| \\ N{-}OC_7H_7 \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 61—63°; *β*) Fp. 99—100°. Letztere ist ein «Stickstoffäther». *Beckmann*, B. XXIII, 3321.

3) $C_{15}H_{15}O_2N$.

a) Anisaldoximbenzyläther.

α) $CH_3O{\cdot}C_6H_4CH{:}N{-}OC_7H_7$

β) $CH_3O{\cdot}C_6H_4{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}N}{\cdot}C_7H_7$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 47° (Sauerstoffäther); *β*) Fp. 107,5—108,5° (Stickstoffäther). *Beckmann*, B. XXIII, 1687. *Goldschmidt*, B. XXIII, 2169. *Behrend*, A. 265, 246.

b) p-Methoxylbenzophenoxime.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5-\mathbf{C}-C_6H_4OCH_3 & C_6H_5-\mathbf{C}-C_6H_4OCH_3 \\ \| & \| \\ HO-\mathbf{N} & \mathbf{N}-OH \\ \text{labil} & \text{stabil} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) labil, Fp. 137—138°; β) stabil, Fp. 115—116°. *Hantzsch,* B. XXIV, 54; XXV, 1699.

4) $C_{17}H_{19}O_2N$. a) Benzoylcarvoxim, s. o. p. 336, 338.
b) Dipentenbenzoylcarvoxim, s. o. p. 340.

XI. CnH2n—17 O2 N.

1) $C_{14}H_{11}O_2N$.

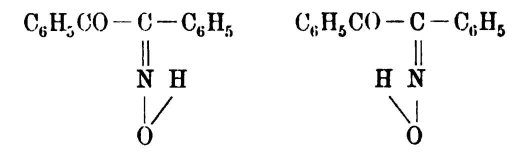
Benzilmonoxime.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5CO-\mathbf{C}-C_6H_5 & C_6H_5CO-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| & \| \\ HO-\mathbf{N} & \mathbf{N}-OH \\ \alpha. & \gamma. \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 134—135°; γ) Fp. 113°. α: *Wittenberg, V. Meyer,* B. XVI, 503. *V. Meyer* und *Oelkers,* B. XXI, 1304; *Günther,* A. 252, 66. *Beckmann,* B. XXII, 517. *Braun,* B. XXIII, 557. α und β (γ) *Auwers, V. Meyer,* B. XXII, 537:

$$\alpha \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C{=}N-OH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5-C{=}O \end{array} \quad \text{und } \beta \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C{=}N-OH \\ \quad\quad | \\ O{=}C-C_6H_5 \end{array}$$

Auwers, Dittrich, B. XXII, 1996. Beweis für die Strukturidentität. *Goldschmidt,* B. XXII, 3111. Einwirkung von Phenylcyanat. — *Zanetti,* G. XX, 687: Einwirkung von nascierendem Wasserstoff. — *Hantzsch* und *Werner* (B. XXIV, 2125) stellen obige Stereoformeln auf und begründen die Konfigurationen. — *Behrend* (B. XXIV, 456) begründet die α-β-Konfiguration im Sinne von *Auwers* und *V. Meyer* (s. o.) — *V. Meyer* (B. XXIV. 595) bespricht die Strukturisomerie und stellt schwerwiegendste Bedenken (p. 604) gegen die Formeln von *Hantzsch* und *Auwers* auf. — *Auwers* und *V. Meyer* (B. XXIII, 2403) begründen die Formeln:



Dittrich (B. XXIII, 3589) Methylierung s. $C_{15}H_{13}O_2N$. *Auwers* und *Siegfeld,* B. XXV, 2597; XXVI, 788, Einwirkung von Anilin,

Phenylhydrazin. — *Claus* (J. pr. [2] 45, 326, 46, 47) und *Nef* (A. 270, 325) sehen die Strukturidentität nicht als erwiesen an:

Claus.	*Nef.*
$C_6H_5-C{=}N-OH$	$C_6H_5-C{=}N-OH$
$C_6H_5-C{=}O$ (an C gebunden)	C_6H_5-CO (an C gebunden)
und	und
C_6H_5-C-NO	$C_6H_5-C{=}N$
C_6H_5-C-OH (C=C Doppelbindung)	$C_6H_5-C<^{O}_{OH}$ (O an N gebunden)

Vgl. *Hantzsch*, B. XXV, 1692. — *Beckmann* und *Köster*, A. 274, 4, verteidigen (p. 15) die obigen Konfigurationen für α und γ.

2) $C_{15}H_{13}O_2N$.

Benzilmonoximmethyläther.

$$C_6H_5-CO-\mathbf{C}(=\mathbf{N}-O-CH_3)-C_6H_5$$

Eine Modifikation: Fp. 64—65° aus beiden Oximen. *Dittrich*, B. XXIII, 3595.

3) $C_{16}H_{15}O_2N$.

Acetyl-p-Tolylphenylketoxime.

$$C_7H_7-\mathbf{C}(=\mathbf{N}-O\cdot COCH_3)-C_6H_5 \qquad C_7H_7-\mathbf{C}(=\mathbf{N}-O\cdot COCH_3)-C_6H_5$$

(links: $\mathbf{N}-O\cdot COCH_3$; rechts: $CH_3CO\cdot O-\mathbf{N}$)

Zwei Modifikationen: α) Fp. 124—125°; β) 118—122° (unscharf). *Auwers*, B. XXIII, 403; *Hantzsch*, B. XXIII, 2778.

4) $C_{17}H_{17}O_2N$.

Acetyl-p-Aethyl-Benzophenonoxime.

syn.	anti.
$C_2H_5-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5$	$C_2H_5-C_6H_4-\mathbf{C}-C_6H_5$
$CH_3CO\cdot O-\mathbf{N}$	$\mathbf{N}-O\cdot COCH_3$

Zwei Modifikationen: α) syn, Oel; β) anti, Fp. 95°. *Smith*, B. XXIV, 4031.

5) $C_{18}H_{19}O_2N$.

a) Acetyl-p-Propylbenzophenonoxim.
α) Syn: Fp. 130°, β) Anti: Fp. 66°.

b) Acetyl-p-Isopropylbenzophenonoxim.
α) Syn: Oel, β) Anti: Fp. 90°. l. c.

c) Cyanbenzoylcampher s. o. p. 379.

XII. CnH2n—19 O2 N.

$C_{21}H_{23}O_2N$.

Oxycamphonitrilcarbonsäure-β-Naphtylester s. o. p. 395.

XIII. CnH2n—25 O2 N.

$C_{21}H_{17}O_2N$.

Benzilmonoxim-benzyläther.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CO-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| \\ C_7H_7O-\mathbf{N} \\ \alpha \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-CO-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| \\ \mathbf{N}-OC_7H_7 \\ \beta \end{array}$$

Drei Modifikationen: Stereoisomere: α) Fp. 94°; β) Fp. 114° (sog. γ-Aether); Strukturisomer: γ) i-Benzilmonoximbenzyläther Fp. 137°.

α) aus α-Oxim; β) aus γ-Benziloxim; Umlagerung von α-Benzyläther, Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Benzil; γ) aus β-Benzylhydroxylamin und Benzil. α und β liefern mit JH: Benzyljodid, γ nicht. *Auwers, Dittrich,* B. XXII, 1996. Ebenda andere Konfigurationssymbole für α und β und für die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-CO-\mathbf{C}-\mathbf{N}-C_7H_7 \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

5. CnHmO2N2.

I. CnH2nO2N2.

$C_2H_4O_2N_2$.

Glyoxim.

$$\begin{array}{c} HC-CH \\ \| \quad \| \\ HON \quad NOH \\ \text{Anti.} \end{array}$$

Eine Modifikation: Anti (?) Fp. 178°. Versuche die Konfiguration zu bestimmen:

Hantzsch, B. XXV, 705. Ueber Dioxime vergl. auch *Söderbaum*, B. XXIV, 1215.

Glyoxime von symmetrischer Struktur sind nach *Hantzsch* und *Werner* drei denkbar:

```
 R—C—C—R      R—C———C—R      R—C—————C—R
   ‖  ‖          ‖       ‖         ‖          ‖
H—ON N—OH    NO—H N—OH      N—OH  HO—N
   Anti           Amphi             Syn
```

s. $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

Glyoxime von asymmetrischer Struktur sind vier denkbar, von denen im günstigsten Fall (s. $C_8H_8O_2N_2$) drei beobachtet sind. Nomenklatur, *Hantzsch*, B. XXIV, 3485.

II. CnH2n—2O2N2.

1) $C_4H_6O_2N_2$.

Fumar- und Maleïnsäurediamid.

```
      H—C—CONH2      H—C—CONH2
          ‖              ‖
NH2CO—C—H           H—C—CONH2
        trans.           cis.
```

Eine Modifikation: trans (?) Fp. 232. *Curteni, Koch*, B. XVIII, 1298; XIX, 2461; J. pr. [2] 38, 478. *Hagen*, A. 38, 275; *Körner* und *Menozzi*, G. XVII, 172; *Hell* und *Poliakoff*, B. XXV, 643: Fp. gegen 266°.

2) $C_5H_8O_2N_2$.

a) Mesacon- und Citraconsäurediamid.

```
     CH3—C—CONH2      H—C—CONH2
           ‖              ‖
NH—CO—C—H            H—C—CONH2
         trans.           cis.
```

Zwei Modifikationen: α) trans: Fp. 176,5°; β) cis: bei 184°—187° zerfallend in Imid. *Strecker*, B. XV, 1640.

b) Glutimid, s. o. p. 224.

3) $C_9H_{16}O_2N_2$. Ecgoninamid, s. o. p. 421.

III. CnH2n—4O2N2.

$C_{10}H_{16}O_2N_2$. Campherdioxim, s. o. p. 375.

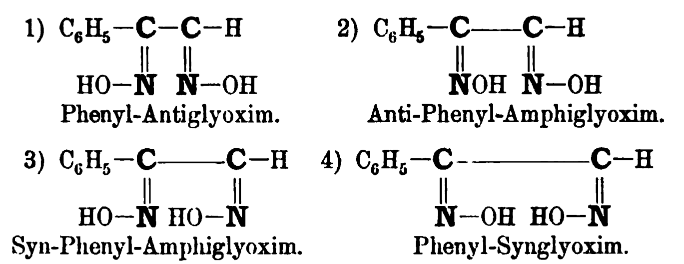
IV. CnH2n—6 O2N2.

$C_{11}H_{16}O_2N_2$. Pilocarpin, s. o. p. 420.

V. CnH2n−8O2N2.

$C_8H_8O_2N_2$.

Phenylglyoxime:



Drei (?) Modifikationen: 1) Fp. 180°; 2) Fp. 168°; 3) nicht rein zu erhalten. *Russanow*, B. XXIV, 3497.

VI. CnH2n−12O2N2.

$C_{11}H_{10}O_2N_2$.

Styrylhydantoïn

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_3H_3O_2N_2 \\ \text{trans.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-C_3H_3O_2N_2 \\ \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *a*) trans (?) Fp. 172°; *β*) cis (?) Fp. 198°. *Pinner, Spilker*, B. XXII, 687.

VII. CnH2n−16O2N2.

1) $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

a) Phenylaethanphenyldioxime. Benzildioxime. Diphenylglyoxime.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C \quad - \quad C-C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ HO-N \; HO-N \\ \alpha = \text{amphi} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ HO-N \quad N-OH \\ \beta = \text{anti} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ N \qquad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ OH \; HO \\ \gamma = \text{syn} \end{array}$$

Drei Modifikationen: *a*) Fp. 237°; *β*) Fp. 206−207°; *γ*) Fp. 164−166°.

a und *β*: *Goldschmidt, V. Meyer*, B. XVI, 1616, 2176. — *Günther*, B. XXI, 516. — *Auwers* und *V. Meyer*, B. XXI, 788. — *V. Meyer* und *Riecke*, B. XXI, 948.

Formeln:

$$\alpha \quad \begin{matrix} C_6H_5-C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5-C{=}NOH \end{matrix} \qquad \beta \quad \begin{matrix} C_6H_5-C{=}NOH \\ | \\ HON{=}C-C_6H_5 \end{matrix}$$

Sachse, B. XXI, 2537. Erklärung der Isomerie auf Grund verschiedener «Kantenverbindung». *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXI, 3514. Methylierung s. $C_{16}H_{16}O_2N_2$. B. XXII, 567. Aufrechterhaltung der Strukturidentität gegenüber *Beckmann,* B. XXII, 429, *Günther,* A. 252, 44: Umlagerungen.

γ: *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXII, 705. Stereoisomerie für drei Modifikationen: n—n = N

$$\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ n & >C-C< & n \\ | & & | \\ n & & n \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 & & n \\ n & >C-C< & | \\ | & & n \\ n & & C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} n & & n \\ C_6H_5 & >C-C< & | \\ & & n \\ n & & C_6H_5 \end{matrix}$$

Anschütz, B. XXII, 980: Zweifel an der Gleichheit der Molekulargrösse. *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXII, 1985: Beziehungen zum Phenanthrenchinondioxim. — *Goldschmidt,* B. XXII, 3110: Einwirkung von Phenylcyanat (s. $C_{28}H_{22}O_4N_4$). — *Hantzsch* und *Werner,* B. XXIII, 21, 25 stellen die obigen Formeln auf. — *Behrend,* B. XXIII, 456 entwickelt die folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} \overset{-}{} \\ C_6H_5-C{=}\overset{-}{N}-OH \\ + \;\; | \;\; + \\ HO-\underset{-}{N}{=}C-C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C{=}\overset{+}{N}-OH \\ + \;\; | \;\; - \\ HO-\underset{-}{N}{=}C-C_6H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C{=}\overset{+}{N}-OH \\ | \;\; \overline{+} \\ C_6H_5-C{=}\underset{-}{N}-OH \end{matrix}$$

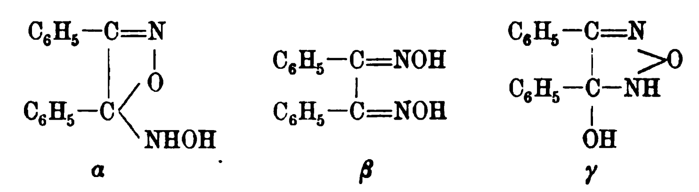
α $\qquad\qquad$ β $\qquad\qquad$ γ

V. Meyer, B. XXIII, 603, kritisiert die Ansichten von *Hantzsch* und *Werner.* — *Hantzsch* und *Werner,* B. XXIII, 1250, besprechen diese Aeusserungen und die Hypothesen von *Auwers* (Stereochemie p. 80). — *Claus,* J. pr. [2] 44, 312, 45, 1, 46, 47 stellt folgende Strukturformeln auf:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5-C{=}NOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-NH(OH) \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5-C-N-OH \\ \| \quad | \\ C_6H_5-C-N-OH \end{matrix}$$

Vgl. *Auwers* und *V. Meyer,* B. XXIV, 3267 und *Hantzsch,* B. XXV, 1692.

Nef, A. 270, 326, erklärt die Isomerie folgendermassen:



Beckmann und *Köster,* A. 274, 15: Umlagerungen und Diskussion der Konfigurationen, wobei das α-Dioxim die «Syn» und das γ-Dioxim die «Amphi»-Formel erhält.

b) Carbanilidobenzaldoxime

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| \\ C_6H_5NHCOO-\mathbf{N} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| \\ \mathbf{N}-OCONHC_6H_5 \end{array}$$

Goldschmidt, B. XXIII, 2178.

Drei Modifikationen: aus β-Benzaldoxim: α) Fp. 74°; β) Fp. 94°; α geht in β über (B. XXIII, 3323).

$$OC\begin{cases} O-N-H \\ N-\mathbf{C}-H \end{cases} \quad (N: C_6H_5;\ \mathbf{C}: C_6H_5) \qquad \begin{array}{c} H-N-O \\ C_6H_5-\mathbf{C}-N \end{array}\!\!>CO \quad (\mathbf{C}: H;\ N: C_6H_5)$$

Beckmann, B. XXIII, 3330.

Aus α-Benzaldoxim: γ) Fp. 135°. *Goldschmidt,* B. XXII, 3113; XXIV, 2551, Anm. *Beckmann, Fellrath,* A. 273, 2.

2) $C_{15}H_{14}O_2N_2$.

Carbo-β-Toluidobenzaldoxime.

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| \\ CH_3C_6H_4NHCO\cdot O-\mathbf{N} \\ \text{Anti.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-H \\ \| \\ \mathbf{N}-OCOC_6H_4CH_3 \\ \text{Syn.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 121°; β) Syn: Fp. 74—76°. *Goldschmidt* und *Zanoli,* B. XXV, 2586.

3) $C_{16}H_{16}O_2N_2$.

a) p-Tolildioxim:

$$\begin{array}{c} CH_3\cdot C_6H_4-\mathbf{C}-\mathbf{C}-C_6H_4-CH_3 \\ \|\quad\ \| \\ HO-\mathbf{N}\quad \mathbf{N}-OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 117°; β) Fp. 225°. *Stierlin,* B. XXII, 382.

b) Benzildioximmethyläther: $\begin{array}{l} C_6H_5-C=N-O-CH_3 \\ \quad\ \ | \\ C_6H_5-C=N-O-CH_3 \end{array}$

Vier Modifikationen: aus Amphi: α) Fp. 165—166°; β) Fp. 109—110°; aus Anti: γ) Fp. 72—73°; δ) Fp. 89—90°. *Auwers* und *V. Meyer*, B. XXI, 3514. *Dittrich*, B. XXIII, 3591. α und γ sind mit β und δ strukturisomer.

4) $C_{18}H_{20}O_2N_2$.

s-Dimethylbernsteinsäuredianilide.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3-C-CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3-C-CONHC_6H_5 \\ | \\ H \\ \text{Anti} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-CONHC_6H_5 \\ | \\ CH_3-C-CONHC_6H_5 \\ | \\ H \\ \text{Para} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 222°; Para: Fp. 235°. *Bischoff, Voit,* B. XXIII, 644.

5) $C_{20}H_{24}O_2N_2$.

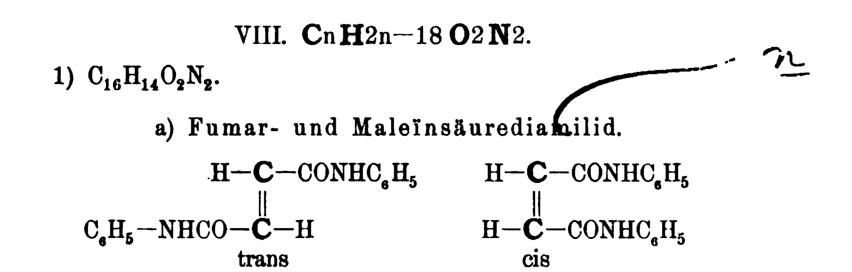
Cuminildioxime. $\begin{array}{c} C_3H_7-C_6H_4-C-C-C_6H_4-C_3H_7 \\ \| \quad \| \\ HO-N \quad N-OH \end{array}$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 249°; β) Fp. 227°. *Hoffmann,* B. XXIII, 2065.

VIII. CnH2n—18 O2 N2.

1) $C_{16}H_{14}O_2N_2$.

a) Fumar- und Maleïnsäuredianilid.



$$\begin{array}{c} H-C-CONHC_6H_5 \\ \| \\ C_6H_5-NHCO-C-H \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H-C-CONHC_6H_5 \\ \| \\ H-C-CONHC_6H_5 \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) trans=Fumar, Fp. 313—314° (*Bischoff,* B. XXIV, 2003); β) cis=Maleïn, scheint nicht erhalten zu sein. Vgl. *Anschütz, Wirtz,* A. 239, 141. Ferner *Giustiniani,* G. XXIII, [1], 168.

b) Dibenzoyldiamidoäthylen.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CONH-\mathbf{C}-H & \quad & H-\mathbf{C}-NHCOC_6H_5 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-NHCOC_6H_5 & & H-\mathbf{C}-NHCOC_6H_5 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 202—203°; β) Zp. 280—290°. *Bamberger, Berlé,* B. XXV, 3653, A. 273, 352.

2) $C_{17}H_{16}O_2N_2$.

a) Mesacon- und Citraconsäuredianilid.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-\mathbf{C}-CONHC_6H_5 & \quad & CH_3-\mathbf{C}-CONHC_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5NHCO-\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-CONHC_6H_5 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Mesa, Fp. 185,7°; β) cis = Citra, Fp. 175,5°, *Strecker,* B. XV, 1641.

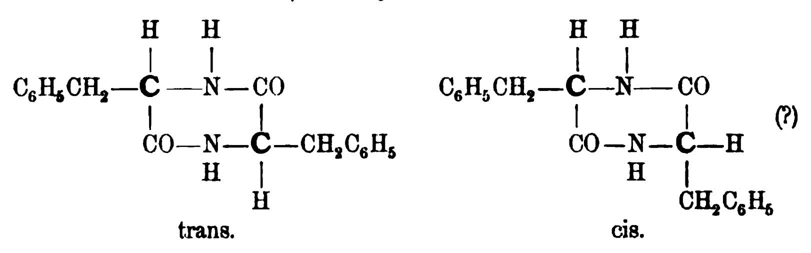
b) Piperonylacrylsäuremethylketohydrazone.

$$\begin{array}{ccc} H-\mathbf{C}-C_6H_3:O_2:CH_2 & \quad & H-\mathbf{C}-C_6H_3:O_2:CH_2 \\ \| & & \| \\ C_6H_5N_2H=\mathbf{C}-H & & H-\mathbf{C}-C=N_2H\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. ca. 158—160°; β) Fp. ca. 163°. *Haber,* B. XXIV, 620.

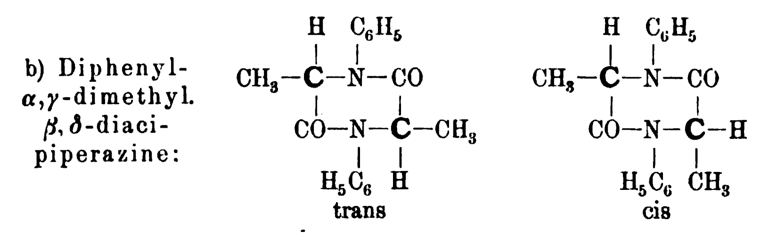
3) $C_{18}H_{18}O_2N_2$.

a) Phenyllaktimide.



Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 290—291°. *Erlenmeyer, Lipp,* A. 219, 206; β) Fp. 240°. *Schulze, Barbieri,* J. pr. [2] 27, 346.

b) Diphenyl-α,γ-dimethyl-β,δ-diacipiperazine:



Drei (?) Modifikationen: α) Para (trans?) Fp. 183,5°; β) Anti (cis?) Fp. 172—173°; γ) Fp. 144—146°.

Nastvogel, B. XXII, 1793; XXIII, 2012; *Bischoff, Hansdörfer,* B. XXV, 2299; *Tigerstedt,* B. XXV, 2920.

c) Fumar- und Maleïnsäure-p-toluide.

$C_7H_7NHCO—\mathbf{C}—H$ / $\|$ / $H—\mathbf{C}—CONHC_7H_7$ — trans.

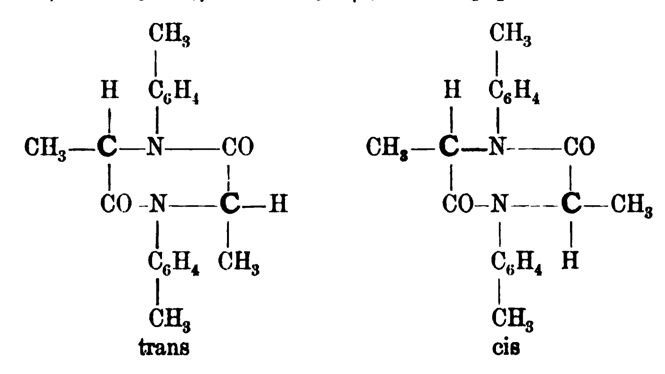
$H—\mathbf{C}—CONHC_7H_7$ / $\|$ / $H—\mathbf{C}—CONHC_7H_7$ — cis.

Trans: Zp. oberhalb 360° (*Bischoff,* B. XXIV, 2004).

Cis scheint nicht erhalten zu sein. *Giustiniani* (G. XXIII, [1], 168) beschreibt eine Verbindung vom Fp. 142°, die aus saurem äpfelsauren p-Toluidin erhalten wird und die er p-Tolylfumaramid nennt. Ob in ihr das Maleïnsäureditoluid vorliegt, ist noch fraglich.

4) $C_{20}H_{22}O_2N_2$.

a) Ditolyl-α,γ-dimethyl-β,δ-diacipiperazine:



I. Orthoditolyl:

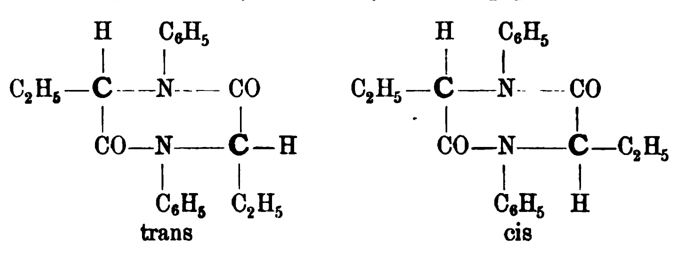
Zwei Modifikationen: α) Para (trans?), Fp. 183—184°; β) Anti (cis?), Fp. 155—162°. *Tigerstedt,* B. XXV, 2920.

II. Paraditolyl:

Zwei Modifikationen: α) Para (trans?), Fp. 248°; β) Anti (cis?),

Fp. 191—202°. *Bischoff, Hansdörfer,* B. XXV, 2307; *Tigerstedt,* B. XXV, 2921.

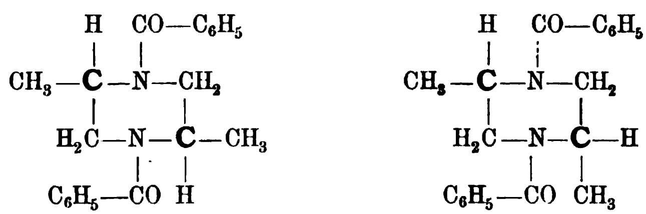
b) Diphenyl-α,γ-diäthyl-β,δ-diacipiperazine:



Vier (?) Modifikationen: α) Para (trans?), Fp. 268°; β) Anti (cis?), Fp. 146°; γ) Fp. 163°; δ) Fp. 194—200°.

Nastvogel, B. XXII, 1795; XXIII, 2014 ff.; *Bischoff, Mintz,* B. XXV, 2317. *Tigerstedt,* B. XXV, 2924.

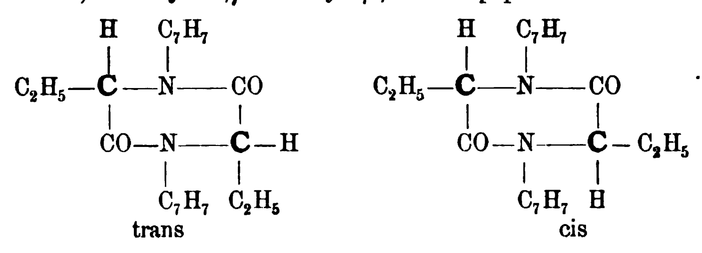
c) Dibenzoyldimethylpiperazine.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 225°; β) Fp. 251—152°. *Stöhr,* J. pr. [2] 47, 513.

5) $C_{22}H_{26}O_2N_2$.

α) Ditolyl-α,γ-diäthyl-β,δ-diacipiperazine:



I. Orthoditolyl.

Zwei Modifikationen. α) Para (trans?): Fp. 218°; β) Anti (cis?): Fp. 178—180°. *Tigerstedt,* B. XXV, 2924.

II. Paraditolyl.

Zwei Modifikationen: *α*) Para (trans?) Fp. 254—256°; *β*) Anti (cis ?) Fp. 207—217°. *Bischoff, Mintz,* B. XXV, 2321; *Tigerstedt,* B. XXV, 2925. Die Uebergänge sind wie bei den vorigen: *Piechowski,* Dissertation, Bern 1893.

b) Dibenzoyltetramethylpiperazin.

$$C_6H_5CO-N\left\langle\begin{matrix} CH_3 \quad CH_3 \\ | \qquad | \\ CH-CH \\ \\ CH-CH \\ | \qquad | \\ CH_3 \quad CH_3 \end{matrix}\right\rangle N-COC_6H_5$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 245°; *β*) Fp. 173°. *Wolff,* B. XXVI, 724.

IX. CnH2n—24 O2 N2.

$C_{21}H_{18}O_2N_2$.

N-Benzylbenzaldoximphenylcyanat.

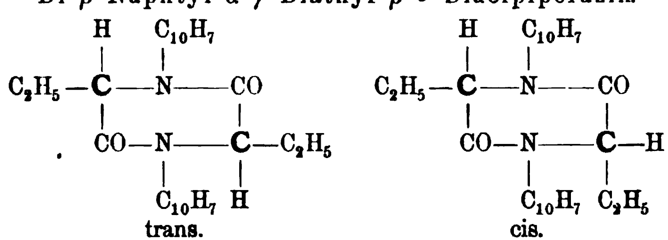
$$\begin{matrix} & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & \\ C_6H_5- & C & - & N & - & C & -C_6H_5 \\ & | & & & & | & \\ & O & - & CO & - & N & -C_6H_5 \end{matrix}$$

Eine Modifikation: Fp. 122°. *Goldschmidt,* B. XXIII, 2748. *Beckmann* und *Fellrath,* A. 273, 3.

X. CnH2n—30 O2 N2.

$C_{28}H_{26}O_2N_2$.

Di-*β*-Naphtyl-*α*-*γ*-Diäthyl-*β*-*∂*-Diacipiperazin.



Zwei Modifikationen: *α*) Para (trans?) Fp. 306°; *β*) Anti (cis?) Fp. 246—247. *Tigerstedt,* B. XXV. 2926.

XI. CnH2n—32 O2 N2.

$C_{28}H_{24}O_2N_2$.

Dibenzylbenzildioxime.

$$\begin{matrix} & C_6H_5- & C & - & C & -C_6H_5 \\ & & \| & & \| & \\ C_7H_7O- & & N & & N & -OC_7H_7 \end{matrix}$$

Drei Modifikationen: *a*) Fp. 153—154°; *β*) Fp. 104—105° aus *α*-Dioxim; *γ*) Fp. 59—60° aus *β*-Dioxim. Alle drei spalten mit HJ Benzyljodid ab. *Auwers, V. Meyer,* B. XXII, 565, *Dittrich,* B. XXIII, 3600.

6. CnHmO2N3.

I. CnH2n—1 O2N3.

$C_4H_7O_2N_3$.

Aminobutendiamide, Amido-Fumar- und -Maleïnsäurediamide.

$$\begin{array}{ccc} NH_2CO-\mathbf{C}-NH_2 & \quad & NH_2-\mathbf{C}-CONH_2 \\ \| & & \| \\ H-\mathbf{C}-CONH_2 & & H-\mathbf{C}-CONH_2 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: *a*) = cis (?), Fp. 122°; *Claus* u. *Voeller* B. XIV, 152; *β*) = trans (?), Fp. 190—195°. *Thomas-Mamert,* C. r. 117, 167.

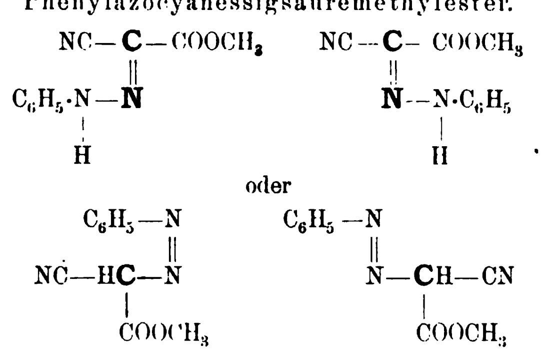
II. CnH2n—9 O2 N3.

$C_{16}H_{21}O_2N_3$. a) Limonennitrosonitrolanilide s. o. p. 334 und 337.
b) Dipentennitrosonitrolanilid s. o. p. 340.

III. CnH2n—11 O2 N3.

1) $C_{10}H_9O_2N_3$.

Phenylazocyanessigsäuremethylester.



Zwei Modifikationen: *a*) krystallinische Körner, Fp. 141; *β*) Blättchen oder gelbe Nadeln, Fp. 115°. *a* geht beim Behandeln mit siedendem Alkohol teilweise in *β* über. *Haller* und *Brancovici,* C. r. 116, 715.

2) $C_{11}H_{11}O_2N$. Phenylazocyanessigsäureäthylester.

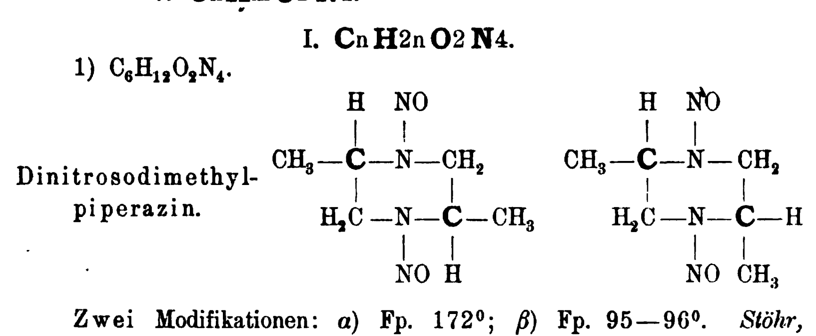
Zwei Modifikationen: α) gelbe Nadeln, Fp. 124—125°; β) Tafeln, Fp. 85°. β geht in α über, wenn dasselbe in Kaliumcarbonatlösung gelöst und dann in der Kälte mit Schwefelsäure gefällt wird (l. c.).

7. CnHmO2N4.

I. CnH2nO2N4.

1) $C_6H_{12}O_2N_4$.

Dinitrosodimethylpiperazin.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 172°; β) Fp. 95—96°. *Stöhr*, J. pr. [2] 47, 513.

2) $C_8H_{16}O_2N_4$.

Dinitrosotetramethylpiperazin.

```
               NO
               |
CH3—CH—N—CH—CH3
     |         |
CH3—CH—N—CH—CH3
               |
               NO
```

Drei Modifikationen: α) Fp. 154°; β) Fp. 99°; γ) Fp. 82—86°. *Wolff*, B. XXVI, 724.

II. CnH2n—2 O2N4.

$C_4H_6O_2N_4$.

Acetylenharnstoff.

```
            H—C—C—H
              ||  ||          (?)
H2N·CO—N   N—CO·NH2
```

Zwei (?) Modifikationen: α) weisse Nadeln; β) gelbe Blättchen. Konstitution unsicher. *Schiff*, A. 189, 157; *Böttinger*, B. X, 1923; XI, 1787; *Pinner*, B. XVII, 1999.

8. CnHmO3N.

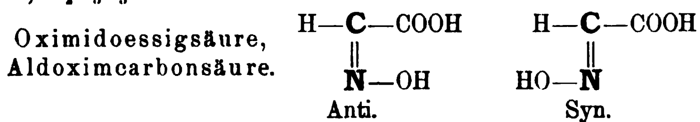
I. CnH2n+1 O3N.

$C_5H_{11}O_3N$. Amylnitrat s. o. p. 182.

II. $C_nH_{2n-1}O_3N$.

1) $C_2H_3O_3N$.

Oximidoessigsäure, Aldoximcarbonsäure.



Eine Modifikation: Fp. 137—138°; K = 0,0995. *Hantzsch* und *Miolati*. Ph. Ch. X, 6. Versuche, das Isomere darzustellen, waren erfolglos. *Cramer*, B. XXV, 715.

2) $C_3H_5O_3N$.

a) β-Oximidopropionsäure, Aldoximessigsäure.

$$\begin{array}{c} H-C-CH_2COOH \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

Aldoximantiessigsäure.

Eine Modifikation: Fp. 117—118°. (Antiform) K = 0,0099. *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 17. *Pechmann*, A. 264, 287. *Hantzsch*, B. XXV, 1904 (Umlagerungsversuche).

b) Brenztraubensäureoxim, α-Oximidopropionsäure.

$$\begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 176—178°; K = 0,0514. *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 7. K = 0,050, *Walden*, ibid p. 652. Umlagerungsversuche und Bestätigung obiger Konfiguration: *Hantzsch*, B. XXIV, 50.

3) $C_4H_7O_3N$.

a) Butansäure-3-Oxim, Acetessigsäureoxim, β-Oximidobuttersäure.

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CH_2COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Eine (?) Modifikation: nicht isoliert. *Hantzsch*, B. XXIV, 498, Ph. Ch. X, 17. Begründung obiger Konfiguration: *Hantzsch*, B. XXV, 1905, vgl. *Nef*, A. 270, 327.

b) Butansäure-Oxim, α-Oximidobuttersäure, Aethylsynketoximcarbonsäure, Nitrosobuttersäure.

$$\begin{array}{c} CH_3-CH_2-C-COOH \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 151°; K = 0,083. *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 8.

4) $C_5H_9O_3N$.

a) Pentansäure-2-Oxim, α-Oximidovaleriansäure, n-Propylsynketoximcarbonsäure, Nitrosovaleriansäure.

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-COOH$$

Eine Modifikation: Fp. 143—144,5°; K = 0,0684, l. c. p. 9.

b) Pentansäure-4-Oxim, γ-Oximidovaleriansäure, Methylsynketoximpropionsäure.

$$CH_3-\underset{\underset{N-OH}{\parallel}}{C}-CH_2-CH_2-COOH$$

Eine Modifikation: Fp. 95—96°; K = 0,002303, l. c. p. 23 *Müller*, B. XVI, 1617. *Dollfuss*, B. XXV, 1930.

III. CnH2n—3 O3N.

1) $C_4H_5O_3N$.

Fumar- und Maleïnaminsäuren:

$$\begin{array}{ccc} H-C-COOH & & H-C-COOH \\ \parallel & & \parallel \\ NH_2CO-C-H & & H-C-CONH_2 \\ \text{trans.} & & \text{cis.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Fumar, Fp. 217°; β) cis = Maleïn, Fp. 152—153°. *Anschütz*, A. 259, 142, 144.

2) $C_5H_7O_3N$.

a) 2-Pentensäure-3-Oxim, Acetacrylsäureoxime:

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-CH:CH-COOH & & CH_3-C-CH:CH-COOH \\ \parallel & & \parallel \\ HO-N & & N-OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 206° aus Acetacrylsäure. *Wolff*, A. 264, 250; β) Fp. 189° aus dem Oxim der Jodacetacrylsäure. *Angeli* und *Chiussi*, B. XXV, 2206. Die Natur der Isomerie ist nicht festgestellt.

b) Glutiminsäure s. o. p. 223.

3) $C_7H_{11}O_3N$. Ecgoninsäure s. o. p. 424.

4) $C_9H_{15}O_3N$. Ecgonin s. o. p. 421.

IV. CnH2n—5 O3N.

1) $C_{10}H_{15}O_3N_7$. a) Nitrocampher s. o. p. 375.
b) Camphonitrophenol s. o. p. 376.

2) $C_{15}H_{25}O_3N$. Caryophyllennitroester, s. o. p. 348.

V. CnH2n—7 O3N.

1) $C_6H_5O_3N$.

p-Nitrophenol:

```
           H  H
          ,C—C,
HO—C<         >C—NO2
          \C—C/
           H  H
```

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) labil, niedrigschmelzend, farblos; β) stabil, höher-schmelzend, gelblichrote Prismen. *Lehmann*, Molekularphysik I, 201. Z. Kr. 19, 295.

2) $C_7H_7O_3N$.

Nitro-o-Kresol: $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\NO_2\end{cases}$

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen der Silbersalze *Lehmann*, Molekularphysik I, 203 und Z. Kr. VIII, 434.

3) $C_9H_{11}O_3N$. Tyrosin, s. o. p. 204.

VI. CnH2n—9 O3N.

1) $C_8H_7O_3N$.

Phenyloximido-essigsäure:

```
C6H5—C—COOH        C6H5—C—COOH
     ||                 ||
  HO—N                  N—OH
    Syn                Anti
```

Zwei Modifikationen: α) labil = Anti, Fp. 127°; K = 1,55. β) stabil = Syn, Fp. 145°. K = 0,18. *Hantzsch, Miolati*, Ph. Ch. X, 12. Umwandlungen: *Hantzsch*, B. XXIV, 42, 45. Vgl. *Dollfuss*, B. XXV, 1926.

2) $C_9H_9O_3N$.

a) m-Nitro-p-Acettoluid:

```
                                            OH
      /CH3                         /CH3     |
C6H3<-NH—CO—CH3     und     C6H3<  N=C—CH3    (?)
      \NO2                         \NO2
```

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) farblos 95—95,5°; β) gelb, Fp. 94°. *Gattermann, Lehmann*, Z. Kr. 18, 465.

b) Acetylester der Benzhydroxamsäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO-N-H \\ \quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\quad\;\; O-COCH_3 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-\mathbf{C}-OH \\ \quad\quad\quad\; \| \\ \quad\quad\quad\; \mathbf{N}-O-COCH_3 \end{array} \quad (?)$$

Eine Modifikation: Fp. 125°. Versuche, eine geometrisch-isomere Modifikation zu erhalten: *Werner,* B. XXV, 43.

c) Acetate der Oxybenzaldoxime:

$$\begin{array}{l} HO{\cdot}C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\; \| \\ CH_3CO{\cdot}O-\mathbf{N} \end{array}$$

Nur in je einer Form bekannt. Meta: Fp. 122°; Para: Fp. 114 bis 115°. *Dollfuss,* B. XXV, 1924. Die Orthoverbindung scheint nur als Diacetat erhalten worden zu sein: *Lach,* B. XVI, 1785.

3) $C_{10}H_{11}O_3N$.

a) Acetanisaldoxim:

$$\begin{array}{c} CH_3OC_6H_4-\mathbf{CH} \\ \| \\ HO-\mathbf{N} \\ \text{Anti} \end{array} \quad \begin{array}{c} CH_3OC_6H_4-\mathbf{CH} \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \\ \text{Syn} \end{array}$$

I. Ortho: Eine Modifikation. «Anti». Fp. 40°. *Dollfuss,* B. XXV, 1924.

II. Para: Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 48°; *β*) Fp. 64°. *Hantzsch,* B. XXIV, 41.

b) Benzen-4-butansäure-4-oxim, Phenylketoximpropionsäure:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-CH_2-CH_2-COOH \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \\ \text{Syn} \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-CH_2-CH_2-COOH \\ \| \\ HO-\mathbf{N} \\ \text{Anti} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Syn = stabil, Fp. 129°, K = 0,002014; *β*) Anti = labil, Fp. 96°. Vgl. *Dollfuss,* B. XXV, 1933. *Hantzsch* und *Miolati,* Ph. Ch. X, 24.

4) $C_{11}H_{13}O_3N$.

Aethylbenzhydroximsäureacetate:

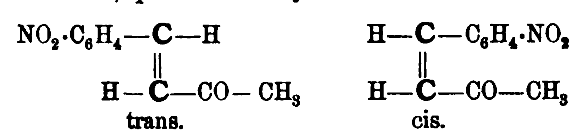
$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-OC_2H_5 \\ \| \\ CH_3{\cdot}CO-O-\mathbf{N} \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-OC_2H_5 \\ \| \\ \mathbf{N}-O-CO{\cdot}CH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) = Syn: Fp. 38—39°; *β*) = Anti: Fp. 57°. *Werner,* B. XXV, 41.

VII. $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1) $C_{10}H_9O_3N$.

a) p-Nitrobenzylidenaceton:



Zwei Modifikationen: α) Fp. 110°; β) Fp. 254° (polymer mit α?) *Baeyer, Becker,* B. XVI, 1969.

b) Fumar- und Maleïnanilsäure:

$C_6H_5NH{\cdot}CO—C—H$ $H—C—CO{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$
$\|$ $\|$
$H—C—COOH$ $H—C—COOH$
trans.   cis.

Zwei Modifikationen: α) trans = Fumar, Fp. 230—231°; β) cis = Maleïn, Fp. 187—187,5°. *Anschütz,* A. 259, 142. *Bischoff,* B. XXIV, 2001.

2) $C_{11}H_{11}O_3N$.

α) Mesacon- und Citraconanilsäuren:

$CH_3—C—COOH$ $CH_3—C—CONHC_6H_5$
$\|$ oder $\|$
$C_6H_5NHCO—C—H$ $HO{\cdot}CO—C—H$

Eine Modifikation: trans = Mesa: Fp. 153°. *Anschütz,* und *Reuter* wiesen nach, dass die Citraconanilsäure nicht existiert A. 254, 133.

b) Piperonylacrylsäuremethylketoxim:

$CH_2:O_2:C_6H_3{\cdot}CH:CH—C—CH_3$
$\|$
$N—OH$

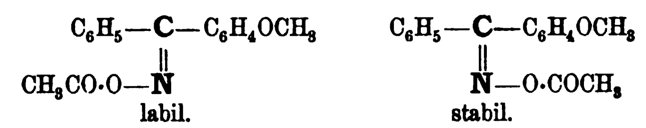
Zwei Modifikationen: α) Fp. ca. 186°; β) Fp. ca. 183°. *Haber,* B. XXIV, 620.

3) $C_{17}H_{23}O_3N$. a) Atropin s. o. p. 425.
b) Hyoscyamin s. o. p. 425.

VIII. CnH2n—17 O3 N.

$C_{16}H_{15}O_3N$.

a) Acetyl-Methoxylbenzophenonoxime.



Zwei Modifikationen: α) labil: Fp. 133—135; β) stabil: Fp. 52—53°. *Hantzsch,* B. XXIV, 54.

b) Aethylderivate des Dibenzoylhydroxylamins.

$$C_6H_5—C—OC_2H_5 \qquad C_6H_5—C—OC_2H_5$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \|$$
$$C_6H_5CO·O—N \qquad N—O·COC_6H_5$$

Syn. Anti.

Vier Modifikationen: α) Fp. 58°; β) Fp. 63°; γ) Oel; δ) Fp. 48—49°. α = Syn; β = Anti-Aethylbenzhydroximsäure-Benzoylester. *Werner,* B. XXV, 44; XXVI, 1564; γ) vgl. *Eiseler, Gürke,* A. 205, 280; δ) *Pieper,* A. 217, 8. *Lossen,* A. 252, 175, Anm. B. XXV, 441.

c) Phenylbenzoylurethan.

$$C_6H_5—C—OC_6H_5$$
$$\|$$
$$N—CO·OC_2H_5$$

Eine Modifikation: Fp. 91°. Umlagerungsversuche vergeblich. *Hantzsch,* B. XXVI, 928.

IX. CnH2n—19 O3 N.

$C_{16}H_{13}O_3N$.

Acetyl-benzilmonoxime.

$$C_6H_5—C—CO·C_6H_5 \qquad C_6H_5—C—CO·C_6H_5$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \|$$
$$CH_3CO·O—N \qquad N—O·COCH_3$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 61—62°; β) Fp. 78—79°. *Auwers, Meyer,* B. XXII, 545.

X. CnH2n—25 O3 N.

$C_{21}H_{17}O_3N$.

Anisylphenylketon-p-Amidobenzoësäure.

$$C_6H_5—C—C_6H_4·O·CH_3$$
$$\|$$
$$N—C_6H_4COOH$$

Anzeichen für die Existenz zweier Modifikationen: *Hantzsch, Kraft,* B. XXIV, 3524, vgl. *v. Miller* und *Plöchl,* B. XXV, 2026.

9. Cn Hm O3 N2.

I. Cn H2n O3 N2.

1) $C_2H_4O_3N_2$.

Aethylnitrolsäuren.

$$CH_3-\mathbf{C}-NO_2 \qquad CH_3-\mathbf{C}-NO_2$$
$$\| \qquad\qquad\qquad \| \qquad (?)$$
$$\mathbf{N}-OH \qquad HO-\mathbf{N}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 81—82°; β) Iso Fp. 75°. *Meyer,* A. 175, 98; *Meyer, Lossen,* A. 180, 170; *Meyer, Constans,* A. 214, 329. *Kisel,* J. r. G., XV, 91.

2) $C_3H_6O_3N_2$.

Pseudopropylnitrole.

$$CH_3-\underset{\underset{NO_2}{|}}{\overset{\overset{NO}{|}}{C}}-CH_3 \quad (?)$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 76°; β) Fp. 68°. *Meyer,* A. 175, 120; *Scholl,* B. XXI, 508; *Berad,* B. XXIV, 976. *Kisel,* J. r. G., XV, 93.

3) $C_4H_8O_3N_2$. a) Asparagin s. o. p. 219.
b) Malamid s. o. p. 213.

4) $C_5H_{10}O_3N_2$. Glutamin s. o. p. 225.

II. Cn H2n—4 O3 N2.

$C_{10}H_{16}O_3N_2$. a) Terpinennitrit s. o. p. 344.
b) Phellandrennitrit s. o. p. 343.

III. Cn H2n—8 O3 N2.

1) $C_7H_6O_3N_2$.

Nitrobenzaldoxime.

$$NO_2C_6H_4-\mathbf{C}-H \qquad NO_2C_6H_4-\mathbf{C}-H$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$HO-\mathbf{N} \qquad\qquad\qquad \mathbf{N}-OH$$

I. Meta. Zwei Modifikationen: α) Fp. 118—119°; β) Fp. 116—118°. *Gabriel,* B. XV, 3060; *Goldschmidt,* B. XXIII, 2170.

II. Para. Zwei Modifikationen: α) Fp. 128—129°; β) Fp. 173 bis 175°. *Behrend, König,* A. 263, 348. *Behrend,* B. XXIV, 3089.

2) $C_8H_8O_3N_2$.

Methyl-nitrobenzaldoxime.

$$\begin{array}{ccc} NO_2C_6H_4-\mathbf{C}-H & & NO_2C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ CH_3O-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-OCH_3 \end{array}$$

I. Meta: Zwei Modifikationen: α) Fp. 63—63,5°; β) Fp. 69°. Ausserdem ein sogenannter Stickstoffmethyläther Fp. 117°. *Gabriel*, B. XV, 3061; *Goldschmidt*, B. XXIII, 2173; *Goldschmidt, Kjellin*, B. XXIV, 2809.

II. Para. Zwei Modifikationen: α) Fp. 101; β) Fp. 67—68°. Ausserdem Stickstoffmethyläther Fp. 205°. *Goldschmidt, Kjellin*, B. XXIV, 2549, 2554.

3) $C_9H_{10}O_3N_2$.

a) Aethyläther des p-Nitrobenzaldoxim.

$$\begin{array}{ccc} NO_2-C_6H_4-\mathbf{C}-H & & NO_2C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ C_2H_5O-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-OC_2H_5 \\ \alpha & & \beta \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 107—108°; β) Fp. 70—71°. Ausserdem Stickstoffäther: Fp. 119—120°. *Goldschmidt, Kjellin*, B. XXIV, 2549, 2553.

b) Nitro-p-Acettoluid.

$$C_6H_3\begin{cases} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 3 \\ NH-CO-CH_3 & 4 \end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_3\begin{cases} CH_3 \\ NO_2 \\ N{=}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \end{cases} \quad (?)$$

Zwei Modifikationen: α) gelbe Nadeln; β) farblose Tafeln. *Gattermann*, B. XXIII, 1733.

IV. CnH2n—10 O3 N2.

$C_9H_6O_3N_2$ siehe $C_9H_8O_4N_2$.

V. CnH2n—14 O3 N2.

1) $C_{12}H_{10}O_3N_2$.

Carbanilidofurfuraldoxime.

$$\begin{array}{ccc} C_4H_3O-\mathbf{C}-H & & C_4H_3O-\mathbf{C}-H \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}-OCONHC_6H_5 & & C_6H_5NHCOO-\mathbf{N} \\ \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 65—72°; β) Anti: Fp. 138°. *Goldschmidt* und *Zanoli,* B. XXV, 2578, 2584. Umlagerung von α in β.

2) $C_{13}H_{12}O_3N_2$.

Carbotoluidofurfuraldoxime.

$$\begin{array}{l} C_4H_3O—C—H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N—O\cdot CO\cdot NHC_6H_4CH_3 \end{array}$$

Sowohl mit Ortho- als Paratolylcyanat wird aus beiden Oximen nur die Synform des Carbotoluidoproduktes erhalten.

Ortho: Fp. 50°; Para: Fp. 96°. *Goldschmidt* und *Zanoli,* B. XXV, 2581, 2585.

3) $C_{14}H_{14}O_3N_2$.

Benzylnitrobenzylhydroxylamin.

$$\begin{array}{ccc} & N & \\ C_7H_7 \diagup & | & \diagdown OH \\ & C_7H_6NO_2 & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & N & \\ C_7H_6NO_2 \diagup & | & \diagdown OH \\ & C_7H_7 & \end{array}$$

Versuche, zwei Isomere im Sinne obiger Formeln zu erhalten, waren ohne Erfolg. *Behrend* und *König,* A. 263, 178.

4) $C_{16}H_{18}O_3N_2$.

a) Azoxyphenetol.

$$\begin{array}{c} C_2H_5O—C_6H_4—N——N—C_6H_4—OC_2H_5 \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

und analoge Derivate existieren in einer enantiotropen, flüssig-krystallinischen Modifikation. *Gattermann,* B. XXIII, 1741; *Lehmann,* Ph. Ch. V, 427; P. [2] 40, 401.

b) Phenyldioxybuttersäurephenylhydrazide.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5—C—OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ HO—C—CO\cdot N_2H_2C_6H_5 \\ | \\ H \end{array} \qquad (?)$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 161—162°; β) 133°. *Biedermann,* B. XXIV, 4076; *Fischer, Stewart,* B. XXV, 2563.

VI. CnH2n – 16 O3 N2.

1) $C_{14}H_{12}O_3N_2$.

Benzyläther der Nitrobenzaldoxime.

$$NO_2{\cdot}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H \;(=\;\mathbf{N}{-}O{\cdot}C_7H_7) \qquad NO_2{\cdot}C_6H_4{-}CH{-}N{-}C_7H_7 \;(\text{O-Ring})$$

I. Meta: Ein Sauerstoffäther, Oel; ein Stickstoffäther, Fp. 148°. *Goldschmidt*, B. XXIII, 2174; *Behrend*, A. 265, 243.

II. Para: α) $NO_2C_6H_4{-}CH{-}N{-}C_7H_7$ (mit O-Brücke), Fp. 117—118°.

β) $NO_2C_6H_4CH{:}N{-}O{-}C_7H_7$, Fp. 117,5—118,5°

γ) $NO_2C_7H_7{-}N{-}CH{-}C_6H_5$ (mit O-Brücke), Fp. 106—113°.

Behrend und *König*, B. XXIII, 2750, A. 263, 175, 353; 265, 242; 271, 92.

2) $C_{15}H_{14}O_3N_2$.

Carbanilidoanisaldoxim.

$$CH_3O{\cdot}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H \;(=\;\mathbf{N}{-}O{\cdot}CO{\cdot}NHC_6H_5,\ \text{syn}) \qquad CH_3O{\cdot}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H \;(=\;\mathbf{N}{-}O{\cdot}CO{\cdot}NHC_6H_5,\ \text{anti})$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 82°; β) Iso Fp. 80°. *Goldschmidt, Schulthess*, B. XXII, 3102; *Goldschmidt*, B. XXIII, 2165.

3) $C_{16}H_{16}O_3N_2$.

Aethylbenzhydroximsäure-p-Nitrobenzyläther.

$$C_6H_5{-}\mathbf{C}{-}OC_2H_5 \;(=\;\mathbf{N}{-}OCH_2C_6H_4NO_2)\ \text{Syn.} \qquad C_6H_5{-}\mathbf{C}{-}OC_2H_5 \;(=\;\mathbf{N}{-}OCH_2C_6H_4NO_2)\ \text{Anti.}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 55—56; β) Anti: Fp. 66—67°. *Werner*, B. XXV, 42.

VII. CnH2n—20 O3 N2.

$C_{18}H_{10}O_3N_2$. Cyan-o-nitrobenzylcampher s. o. p. 379.

10. CnHm O4 N.

I. CnH2n—1 O4 N.

1) $C_4H_7O_4N$. Asparaginsäure s. o. p. 215.
2) $C_5H_9O_4N$. Glutaminsäure s. o. p. 222 und 225.
3) $C_6H_{11}O_4N$. Asparaginsäuremonoäthylester s. o. p. 248.
4) $C_8H_{15}O_4N$. Asparaginsäurediäthylester s. o. p. 218.

II. CnH2n—3 O4 N.

1) $C_5H_7O_4N$.

a) Acetyloximidopropionsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3-\mathbf{C}-COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; \mathbf{N}-O-CO-CH_3 \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 60°, der obige Konfiguration zugesprochen wird. *Hantzsch,* B. XXIV, 251.

b) Acetylaldoximessigsäure:

$$\begin{array}{rl} H-\mathbf{C}-CH_2-COOH & \quad H-\mathbf{C}-CH_2-COOH \\ \| & \quad\quad \| \\ CH_3CO{\cdot}O-\mathbf{N} & \quad\quad \mathbf{N}-O-COCH_3 \\ \text{Anti} = \text{labil} & \quad \text{Syn} = \text{stabil} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) labil, Oel; β) stabil, Fp. 145°. *Pechmann,* A. 264, 287. *Hantzsch,* B. XXV, 1906.

2) $C_7H_{11}O_4N$.

Acetylmethylketoxim-propionsäure
Acetat des Lävulinsäureoxims.

$$\begin{array}{l} CH_3-\mathbf{C}-CH_2-CH_2-COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; \mathbf{N}-OCOCH_3 \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 74—75°. Konfiguration unbestimmt. *Dollfuss,* B. XXV, 1930.

3) $C_8H_{13}O_4N$. Tropinsäure s. o. p. 424.

III. CnH2n—5 O4 N.

$C_7H_9O_4N$.

Acetacrylsäureoximacetate:

$$\begin{array}{rl} CH_3-\mathbf{C}-\mathbf{C}H=\mathbf{C}H-COOH & \quad CH_3-\mathbf{C}-\mathbf{C}H=\mathbf{C}H-COOH \\ \| & \quad\quad\;\; \| \\ CH_3COO-\mathbf{N} & \quad\quad\;\; \mathbf{N}-OCOCH_3 \\ \text{labil} & \quad\quad \text{stabil} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 143°; *β*) Fp. 155°. *Angeli, Chiussi*, B. XXV, 2207.

IV. CnH2n—9 O4N.

$C_{15}H_{21}O_4N$.

Santoninoximsäuren:

$$C_{12}H_{16}OH\cdot CH_2-\mathbf{C}-COOH \\ \| \\ \mathbf{N}-OH$$

Andeutung zweier Modifikationen: *Klein*, B. XXVI, 411.

V. CnH2n—11 O4N.

1) $C_{10}H_9O_4N$.

Phenyloximidoessigsäureacetate:

$$\underset{\alpha}{\begin{matrix} C_6H_5-\mathbf{C}-COOH \\ \| \\ CH_3\cdot CO\cdot O-\mathbf{N} \end{matrix}} \qquad \underset{\beta}{\begin{matrix} C_6H_5-\mathbf{C}-COOH \\ \| \\ \mathbf{N}-O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 118—119°; *β*) Fp. 124—125°. *Hantzsch*, B. XXIV, 43.

2) $C_{12}H_{13}O_4N$.

Acetatphenylketoximpropionsäure:

$$C_6H_5-\mathbf{C}-CH_2-CH_2-COOH \\ \| \\ \mathbf{N}-O-COCH_3$$

Eine Modifikation: Fp. 99°. Versuche, das Isomere darzustellen und sein Fehlen zu erklären: *Dollfuss*, B. XXV, 1934.

VI. CnH2n—13 O4N.

1) $C_{14}H_{15}O_4N$.

a) Anilinomethylenglutaconsäuredimethylester:

$$\begin{matrix} CH_3O\cdot CO-\mathbf{C}H & & \\ \| & & \\ H-\mathbf{C}-\mathbf{C}-COOCH_3 \\ & \| & \\ & H-\mathbf{C}-NHC_6H_5 \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: *α*) farblose Nadeln, Fp. ungenau, *β*) gelbe Prismen, Fp. 119—120°. *α* geht beim Stehen in *β* über; *β* beim Umkrystallisieren in *α*. *Pechmann*, A. 273, 178.

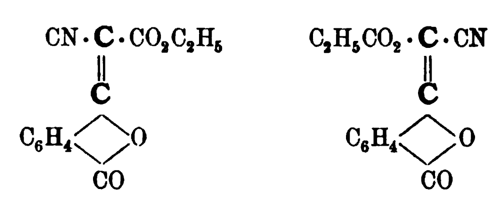
b) Phtalylamidocapronsäure s. o. p. 196.

2) $C_{17}H_{21}O_4N$. Cocaïn s. o. p. 422.

VII. $C_nH_{2n-17}O_4N$.

1) $C_{18}H_9O_4N$.

Phtalylcyanessigester:



Zwei Modifikationen: α) Fp. 140—141°; β) Fp. 190—192°. *Muller*, C. r. 116, 760.

2) $C_{15}H_{13}O_4N$.

α) Benzanis- und β) Anisbenzhydroxamsäure:

C_6H_5C—OH ‖ N—$OCOC_7H_7O$ (α) $C_7H_7O \cdot C$—OH ‖ N—$OCOC_6H_5$ (β)

α) Fp. 131—132°; β) Fp. 147—148°. *Lossen*, A. 175, 288; 252, 196. *Werner*, B. XXV, 31. *Lossen*, B. XXV, 433.

3) $C_{17}H_{17}O_4N$.

Benzoyl-Anisyl-Aethyl-Hydroxylamin C_6H_5CO, $CH_3O \cdot C_6H_4CO$, C_2H_5, NO,

Sieben Modifikationen: α) α-Benzanishydroxamsäureäthylester, Fp. 74°; β) ölig, *Lossen*, A. 175, 336, *Pieper*, A. 217, 3; γ) β-Benzanishydroxamsäureäthylester, Fp. 89°, *Pieper*, A. 217, 3; δ) Anisbenzhydroxamsäureäthylester, Fp. 79°; ε) ölig, *Lossen*, A. 175, 337; ζ) Benzoyläthylanisylhydroxylamin, Fp. 64°, *Pieper*, A. 217, 10; η) Anisyläthylbenzhydroxylamin, Fp. 93—94°. *Pieper*, A. 217, 8.

Werner (B. XXV, 31) stellt folgende Formeln auf und giebt neue Namen:

β) = Aethylbenzhydroximsäureäthylester: C_6H_5—C—OC_2H_5 ‖ N—O—$CO \cdot C_7H_7O$.

ε) = Aethylanishydroximsäurebenzoylester: C_7H_7O—C—O—C_2H_5 ‖ N—O—COC_6H_5

ζ) = Anisbenzhydroximsäureäthylester: C_6H_5—C—$OCOC_7H_7O$ ‖ N—OC_2H_5

η) Benzanishydroximsäure-äthylester:

$$C_7H_7O—\mathbf{C}—O{\cdot}COC_6H_5$$
$$\| $$
$$\mathbf{N}—OC_2H_5$$

Ob β mit α und ε mit δ geometrisch-isomer sind und ob γ der Formel: $C_2H_5—N{=}C\langle{}^{C_6H_5}_{O—C_7H_7O}$ entspricht, ist nicht festgestellt. Vgl. *Lossen*, B. XXV, 442.

VIII. CnH2n—27 O4N.

$C_{21}H_{15}O_4N$.

Tribenzhydroxylamine:

$$(C_6H_5CO)_2{>}N—O{\cdot}COC_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5—\mathbf{C}—O{\cdot}COC_6H_5 \; \| \; \mathbf{N}—OCOC_6H_5$$

cis.

$$C_6H_5—\mathbf{C}—OCOC_6H_5 \; \| \; C_6H_5CO—O—\mathbf{N}$$

trans.

Drei Modifikationen: a) α: Fp. 100°; b) β: Fp. 141—142°; c) γ: Fp. 41—42°. *Lossen*, A. 161, 360; 175, 282; 186, 34; 252, 196, 209; B. XXV, 833; *Steiner*, A. 178, 225; *Klein* und *Trechmann*, A. 186, 104; *Lehmann*, Molekularphysik, I, 210; *Tiemann* und *Krüger*, B. XVIII, 727; *Krüger*, Dissertation, p. 35. Ob die Isomerie sich durch obige Formeln erklären lässt, kann zur Zeit nicht entschieden werden.

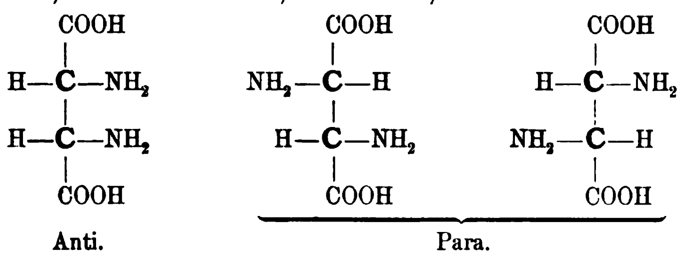
11. CnHm O4N2.

I. CnH2n O4N2.

$C_4H_8O_4N_2$.

a) Weinsäurediamid s. o. p. 240, 241.

b) Butandiamino-2,3-disäuren, Diamidobernsteinsäuren:



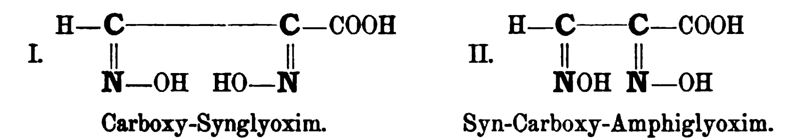
Anti. Para.

Zwei Modifikationen: α) = Anti = Meso: Prismen, sublimiert teilweise, Zp. über 250°; β) = Para = racemische: bindet 1 Mol. H_2O; zersetzt sich beim Erhitzen. *Tafel,* B. XX, 247; *Farchy* und *Tafel,* B. XXVI, 1988.

II. CnH2n—2 O4 N2.

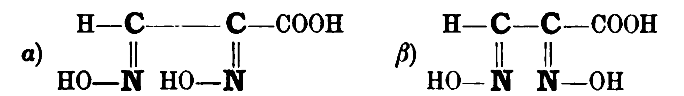
1) $C_3H_4O_4N_2$.

Dioximidopropionsäuren:



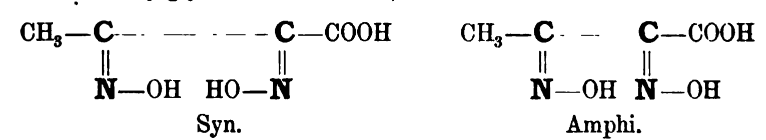
Carboxy-Synglyoxim. Syn-Carboxy-Amphiglyoxim.

Zwei Modifikationen: α) primäre = I. Fp. 141—143°; K = 0,4174; β) sekundäre = II. Fp. 172°; K = 0,2851. Feststellung der Konfigurationen: *Söderbaum,* B. XXV, 904. *Hantzsch* und *Miolati* (Ph. Ch. X, 26) stellen folgende Formeln auf:



2) $C_4H_6O_4N_2$.

Butansäure-2,3-Dioxim,
Methylglyoximcarbonsäuren, Diisonitrosobuttersäuren:



Syn. Amphi.

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 120—121°; K = 1,39; β) Amphi: nur als Aether (s. d. v. V.), in Salzen und als inneres Anhydrid (Methyloximidosynoxazolon) bekannt (K: Ph. Ch. X, 27). — *Cérésole* und *Köckert,* B. XVII, 821; *Nussberger,* B. XXV, 2152. — Oxydation: *Angeli,* G. XXIII [1], 440.

3) $C_6H_{10}O_4N_2$.

Aethyläther der vorigen Säuren: α) Syn: Fp. 142°; β) Amphi: Fp. 132°. l. c.

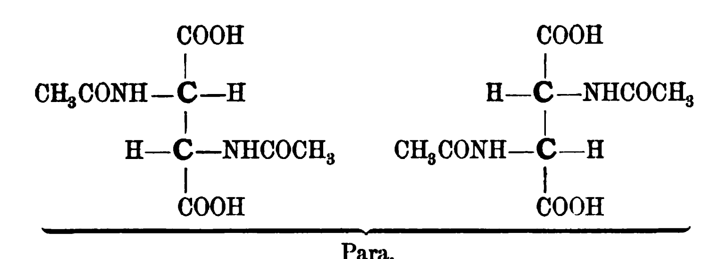
III. $C_nH_{2n-4}O_4N_2$.

$C_8H_{12}O_4N_2$.

Diacetyldiamidobernsteinsäure:

COOH
|
H—C—$NHCOCH_3$
|
H—C—$NHCOCH_3$
|
COOH

Anti.



Para.

Zwei Modifikationen: *α*) Anti = Meso: Zp. 235°; *β*) Para = racemisch. Zp. 235°. *Farchy* und *Tafel*, B. XXVI, 1985, 1988.

IV. $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

1) $C_6H_4O_4N_2$.

Dinitrobenzen-1,3,
Metabinitrobenzol:

H NO₂ → H NO_2
| |
C—C
O_2N—C⟨ ⟩C—H
C—C
| |
H H

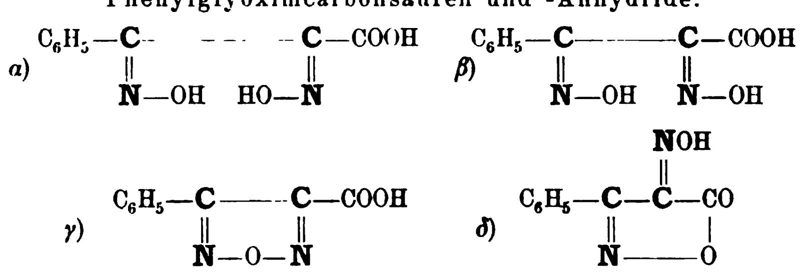
Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: *α*) labil, nadelförmig; *β*) stabil, gewöhnlich, rhombische Tafeln, Fp. 88,9°. — *Lehmann*, Molekularphysik I, 203 und Z. Kr. XVIII, 467.

2) $C_{13}H_{18}O_4N_2$. Rhamnohexosazon s. o. p. 289.

V. CnH2n—10 O4N2.

1) $C_9H_8O_4N_2$.

Phenylglyoximcarbonsäuren und -Anhydride:



Die beiden Modifikationen *α*) und *β*) existieren nur in Lösung und in Derivaten: *γ*) Phenylazoxazolcarbonsäure: Fp. 110°; K = 3,34 (?); *δ*) Oximidophenylsynoxazolon: Fp. 143°; K = 0,01869. *Claisen*, B. XXIV, 142; *Nussberger*, B. XXV, 2160; *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 30.

2) $C_{10}H_{10}O_4N_2$.

Diisonitrosoisosafrole:

$$\begin{array}{ccc} (CH_2O_2){:}C_6H_3\cdot C & - - & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ N\cdot OH & & HO\cdot N \end{array} \quad \alpha) \qquad \begin{array}{ccc} (CH_2O_2){:}C_6H_3\cdot C & - - & C-CH_3 \\ \| & & \| \\ HO\cdot N & & HO\cdot N \end{array} \quad \beta)$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 159°; *β*) 209°. *Angeli*, G. XXII, [2], 475, 480.

VI. CnH2n—16 O4N2.

$C_{16}H_{15}O_4N_2$.

Anisildioxime:

$$\begin{array}{ccccc} CH_3O-C_6H_4- & C & - & C & -C_6H_4-OCH_3 \\ & \| & & \| & \\ & HON & & NOH & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 217°; *β*) Fp. 195°. *Stierlin*, B. XXII, 377.

VII. CnH2n—18 O4N2.

$C_{14}H_{10}O_4N_2$.

Nitrophenylaethen-nitrophenyl-1,2; s-Dinitrostilbene:

$$\begin{array}{c} NO_2C_6H_4-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_4NO_2 \\ \text{trans.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} NO_2C_6H_4-C-H \\ \| \\ NO_2C_6H_4-N-H \\ \text{cis.} \end{array}$$

I. Ortho: Zwei Modifikationen: α) trans (?): Fp. 196°; β) cis (?): Fp. 126°. *Bischoff*, B. XXI, 2073. II. Para: Zwei Modifikationen: α) Fp. 280—285°; β) Fp. 210—216°. *Walden, Kernbaum*, B. XXIII, 1960.

VIII. CnH2n—20 O4 N2.

1) $C_{18}H_{16}O_4N_2$.

Diacetylbenzildioxime:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\mathbf{C}-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ CH_3CO-O-\mathbf{N} \quad \mathbf{N}-O-COCH_3 \end{array}$$

Drei Modifikationen: α) Fp. 147—148°; β) Fp. 124—125°; γ) Fp. 114—115°. *Auwers*, 1890, 93. Ueber die Konfigurationen vgl. $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

2) $C_{20}H_{20}O_4N_2$.

a) Dipropionylbenzildioxim.

Drei Modifikationen: α) Fp. 103—104°; β) Fp. 121°; γ) Fp. 86—87° (s. d. o. V.).

b) Diacetyltolildioxime:

$$\begin{array}{c} CH_3-C_6H_4-\mathbf{C}-\mathbf{C}-C_6H_4-CH_3 \\ \| \quad \| \\ CH_3CO-O-\mathbf{N} \quad \mathbf{N}-O-COCH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 133—134°; β) Fp. 144°. *Stierlin*, B. XXII, 382.

3) $C_{22}H_{24}O_4N_2$.

Diisobutyrylbenzildioxime.

Drei Modifikationen: α) Fp. 121—122°; β) Fp. 88—89°; γ) Fp. ca. 89—92°. *Auwers*, 1890, 95.

IX. CnH2n—28 O4 N2.

$C_{24}H_{20}O_4N_2$.

Aethylendifurfuryldibenzoyldiamin.

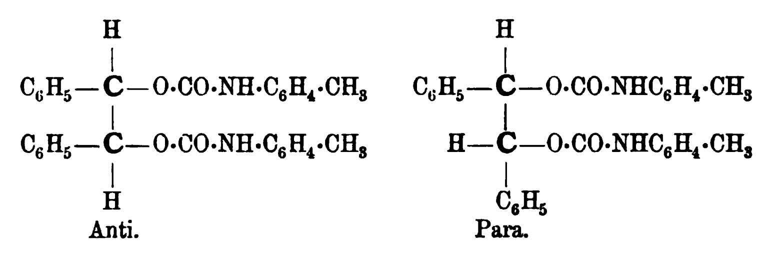
$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_3O-\mathbf{C}-NH\cdot COC_6H_5 \\ | \\ C_4H_3O-\mathbf{C}-NH\cdot COC_6H_5 \\ | \\ H \\ \textbf{cis.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_3O-\mathbf{C}-NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ H-\mathbf{C}-NH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ | \\ C_4H_3O \\ \textbf{trans.} \end{array} (?)$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. oberhalb 300°; β) Fp. 246°. *Japp, Hooker,* B. XVII, 2410.

X. CnH2n—32 O4 N2.

$C_{30}H_{28}O_4N_2$.

Hydro- und Isohydrobenzoin-o-tolylcyanate.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 233—234°; β) iso Fp. 163°. *Auwers,* B. XXIV, 1779.

12. CnHmO4N3.

I. CnH2n—15 O4 N3.

$C_{14}H_{13}O_4N_3$.

Di-p-Nitrodibenzylamine.

$$NO_2\cdot C_6H_4—CH_2—\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}—CH_2—C_6H_4\cdot NO_2$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 93°; β) Fp. über 100°. *Strakosch,* B. VI. 1056.

II. CnH2n—17 O4 N3.

$C_{14}H_{11}O_4N_3$.

a) Nitrobenzildioxime.

$$\begin{array}{ccccc} NO_2C_6H_4— & \mathbf{C} & — & \mathbf{C} & —C_6H_5 \\ & \| & & \| & \\ HO— & \mathbf{N} & & \mathbf{N} & —OH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 225°; β) Fp. 185°. *Hausmann,* B. XXIII, 533.

b) Carbanilido-o-Nitrobenzaldoxime.

$$\begin{array}{ccc} NO_2\cdot C_6H_4—\mathbf{C}—H & \qquad & NO_2\cdot C_6H_4—\mathbf{C}—H \\ \| & & \| \\ C_6H_5NHCO\cdot O—\mathbf{N} & & \mathbf{N}—O\cdot CONHC_6H_5 \\ \alpha = \text{Anti.} & & \beta = \text{Syn.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 88° (ungenau); β Syn: Fp. 91°. *Goldschmidt* und *Rietschoten,* B. XXVI, 2101.

c) Carbanilido-m-Nitrobenzaldoxime.

Drei Modifikationen: α) Anti: Fp. 105°; β) Anti: Fp. 139°; γ) Syn (?): Fp. 75°. *Goldschmidt,* B. XXIII, 2171; *Goldschmidt* und *Rietschoten,* B. XXVI, 2097. Ebenda Betrachtungen über die Möglichkeiten, den Isomeriefall zu erklären.

d) Carbanilido-p-Nitrobenzaldoxime.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 157°; β) Fp. 94°. *Goldschmidt, Kjellin,* B. XXIV, 2548, 2551.

e) o-Nitrophenylglyoxylsäurehydrazone.

$$\begin{array}{c} NO_2{\cdot}C_6H_4—\mathbf{C}—COOH \\ \| \\ C_6H_5NH—\mathbf{N} \end{array} \qquad \begin{array}{c} NO_2{\cdot}C_6H_4—\mathbf{C}—COOH \\ \| \\ \mathbf{N}—NHC_6H_5 \end{array} \quad (?)$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 165—166°; β) Fp. 189—190°. *Fehrlin,* B. XXIII, 1581; *Krause,* B. XXIII, 3618; vgl. *v. Miller* und *Plöchl,* B. XXV, 2027.

$C_{15}H_{13}O_4N_3$.

$$\begin{array}{c} NO_2{\cdot}C_6H_4—\mathbf{C}—H \\ \| \\ CH_3{\cdot}C_6H_4NHCO{\cdot}O—\mathbf{N} \\ \text{Anti.} \end{array} \qquad \begin{array}{c} NO_2C_6H_4—\mathbf{C}—H \\ \| \\ \mathbf{N}—O{\cdot}CONHC_6H_4{\cdot}CH_3 \\ \text{Syn.} \end{array}$$

a) Carbo-o-toluido-p-nitrobenzaldoxim:

Zwei Modifikationen: α) Anti: (gelbliche Nadeln), Fp. ca. 183°; β) Syn: gelbe rhombische Tafeln, Zersetzung bei 100° beginnend, Fp. ca. 185°.

b) Carbo-p-toluido-p-nitrobenzaldoxim:

Zwei Modifikationen: α) Anti: gelbliche, dünne Nädelchen, Fp. 154°; β) Syn: hellgelbe Blättchen, Fp. ca. 176°.

c) Carbo-p-toluido-m-nitrobenzaldoxim:

Drei Modifikationen: α) aus Anti: gelbe Nadeln, Fp. ca. 96°, wiedererstarrend und bei ca. 185° unter Zersetzung schmelzend; β) aus α: gelbe Prismen, Fp. 132°, entsteht direkt aus dem Antioxim. γ) aus Syn: gelbe durchsichtige Nädelchen, zersetzt sich bei 100—103°, Fp. 185°.

d) Carbo-o-toluido-m-nitrobenzaldoxim:

Eine Modifikation: Anti: Fp. 138°.

e) Carbo-p-toluido-o-nitrobenzaldoxim:

Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 139°; β) Syn: Fp. 93°. *Goldschmidt* und *Rietschoten*, B. XXXVI, 2101.

III. CnH2n—45 O4 N3.

$C_{36}H_{27}O_4N_3$.

Phtalyldiphenylaspartid. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N - \overset{H}{\underset{CH_2-CO\cdot N(C_6H_5)_2}{C}} - CO\cdot N(C_6H_5)_2$ (?)

Zwei Modifikationen: α) Fp. 273°; β) Fp. 285—286°. *Piutti*, G. XVI, 19. Ob die Körper strukturidentisch sind, ist nicht aufgeklärt.

13. CnHm O4 N4.

CnH2n—14 O4 N4.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. a) Phenylglucosazon s. o. p. 267, 269, 270.
b) Gulosazon s. o. p. 272.
c) Mannosazon s. o. p. 276, 278.
d) Galactosazon s. o. p. 280, 282.
e) Lävulosazon s. o. p. 286.

14. CnHm O5 N.

I. CnH2n+1 O5 N.

$C_6H_{13}O_5N$. a) Glucosamin s. o. p. 271.
b) Isoglucosamin s. o. p. 271.

II. CnH2n—3 O5 N.

1) $C_4H_5O_5N$.

Butanoximdisäuren, Oximbernsteinsäuren:

$$\underset{\text{Anti.}}{\begin{matrix} HO-CO-C-CH_2-COOH \\ \| \\ HO-N \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Syn.}}{\begin{matrix} HO-CO-C-CH_2-COOH \\ \| \\ N-OH \end{matrix}}$$

Zwei Modifikationen: α) labil = Anti: Fp. 126° *(Ebert)*, K = 0,110; β) stabil = Syn: Fp. 87—88° *(Piutti)*; K = 0,372 (?). *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 22; *Ebert*, A. 229, 77; *Hantzsch*, B. XXIV, 1195; *Cramer*, B. XXV, 1198; *Piutti*, G. XVIII, 466; XXIV, 2288; *Nef*, A. 270, 328 (Strukturverschiedenheit!).

2) $C_6H_9O_5N$.

Oximidobernsteinsäuremonoäthylester:

$$C_2H_5O\cdot CO-\mathbf{C}-CH_2COOH \qquad C_2H_5O\cdot CO-\mathbf{C}-CH_2COOH$$
$$\| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \|$$
$$HO-\mathbf{N} \qquad\qquad\qquad\qquad \mathbf{N}-OH$$

Anti. Syn.

Zwei Modifikationen: α) labil = Anti: Fp. ca. 110—111° *(Ebert)*, 107° *(Cramer)*; K = 0,0192; β) stabil = Syn: Fp. 54,6—54,8° *(Piutti)*. K = 0,533 (?). *Hantzsch* und *Miolati*, Ph. Ch. X, 20; *Ebert*, A. 229, 65; *Hantzsch*, B. XXIII, 15, 21; XXIV, 1195; *Cramer*, B. XXIV, 1198; *Piutti*, B. XXIV, 2288, woselbst die früheren Arbeiten zitiert sind. *Molinari*, J. pr. [2] 48, 130, «Motoisomerie», s. Nachtrag.

III. CnH2n—7 O5N.

1) $C_{12}H_{17}O_5N$.
a) Glucoseanilid s. o. p. 266.
b) Galactoseanilid s. o. p. 280.
c) Lävuloseanilid s. o. p. 286.

2) $C_{13}H_{19}O_5N$.
a) Glucose-p-toluid s. o. p. 266.
b) Galactose-p-toluid s. o. p. 280.

IV. CnH2n—11 O5N.

$C_{14}H_{17}O_5N$. Leucinphtaloylsäure s. o. p. 197.

V. CnH2n—27 O5N.

$C_{22}H_{17}O_5N$. C_6H_5CO; C_6H_5CO; $CH_3O\cdot C_6H_4CO$; NO.

Sieben Modifikationen:

$$C_6H_5-\mathbf{C}-O-C_7H_5O$$
$$\| \qquad (?)$$
$$\mathbf{N}-OC_8H_7O$$

a) α-Benzanisbenzhydroxylamin. Fp. 113—114°.
b) β-Benzanisbenzhydroxylamin. Fp. 124—125°.
c) γ-Benzanisbenzhydroxylamin. Fp. 110° (?).

$$C_6H_5-\mathbf{C}-O-C_8H_7O$$
$$\| \qquad (?)$$
$$\mathbf{N}-O-C_7H_5O$$

d) α-Di-Benzanishydroxylamin. Fp. 110—110,5°.
e) β-Di-Benzanishydroxylamin. Fp. 109—110°.

$$\begin{array}{l} C_8H_7O—\mathbf{C}—O—C_7H_5O \\ \quad\quad\quad\ \| \quad\quad\quad\quad (?) \\ \quad\quad\quad\ \mathbf{N}—OC_7H_5O \end{array}$$

f) α-Anisdibenzhydroxylamin. Fp. 137—137,5°.

g) β-Anisdibenzhydroxylamin. Fp. 109,5—110,5°.

Lossen, A. 186, 21; 252, 196, 209; *Tiemann* und *Krüger,* B. XVIII, 740; *Werner,* B. XXV, 29; *Lossen,* B. XXV, 433. Von den gezeichneten Formeln können Syn- und Anti-Formen konstruiert werden. *Lossen* (A. 252, 210): «Vielleicht lässt sich die Verschiedenheit als auf stereometrischer Isomerie beruhend auffassen».

15. CnHmO5N2.

I. CnH2n—6 O5N2.

$C_{12}H_{18}O_5N_2$. a) Glucosephenylhydrazon, s. o. p. 266, 270.
b) Gulosephenylhydrazon, s. o. p. 272.
c) Mannosephenylhydrazon, s. o. p. 275.
d) Galactosephenylhydrazon s. o. p. 280, 282.
e) Lävulosephenylhydrazon s. o. p. 286.

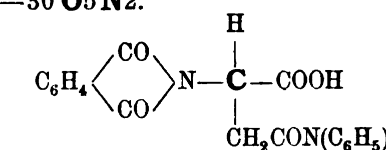
II. CnH2n—14 O5N2.

$C_{19}H_{24}O_5N_2$. a) Glucoheptosazon s. o. p. 299.
b) Mannoheptosazon s. o. p. 301.

III. CnH2n—30 O5N2.

$C_{24}H_{18}O_5N_2$.

Phtalyldiphenylasparagin:



Drei Modifikationen: a) α: + $2H_2O$. Fp. 112° (entwässert 178—180°); b) β: Fp. 203—204°; c) γ: + H_2O; Fp. 193—194°. *Piutti,* G. XVI, 10. Die Konstitution dieser Körper steht noch nicht ganz fest. Möglicherweise sind sie vom symmetrischen und asymmetrischen Phtalimid abzuleiten.

IV. CnH2n—38 O5N2.

$C_{29}H_{20}O_5N_2$.

Kohlensäureester der Benzilmonoxime:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO—\mathbf{C}—C_6H_5 & & C_6H_5—\mathbf{C}—COC_6H_5 \\ \| & & \| \\ \mathbf{N}—O—CO—O—\mathbf{N} & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 122°; β) Fp. 163°. *Auwers* und *Siegfeld,* B. XXVI, 796.

16. CnHm O5 N4.

$C_{20}H_{26}O_5N_4$. Rhamnoheptosazon s. o. p. 303.

17. CnHm O6 N.

I. CnH2n+1 O6 N.

$C_6H_{13}O_6N$. a) Galactoxim s. o. p. 280.
b) Glucoseoxim s. o. p. 266.
c) Lävulosoxim s. o. p. 286.
d) Mannosoxim s. o. p. 275.

II. CnH2n—27 O6 N.

$C_{28}H_{19}O_6N$.

$CH_3O \cdot C_6H_4CO$; $CH_3O \cdot C_6H_4CO$; C_6H_5CO; NO.

Fünf Modifikationen: a) α-Anisbenzanishydroxylamin, Fp. 152 bis 153°; b) β-Anisbenzanishydroxylamin, Fp. 148—149°; c) Dianisbenzhydroxylamin, Fp. 147,5°; d) α-Benzdianishydroxylamin, Fp. 137,5 bis 138,5° trikline Säulen; e) β-Benzdianishydroxylamin, Fp. 137,5 bis 138,5° trikline Tafeln. *Lossen,* A. 186, 28 ff.; siehe die Litteratur und Konfiguration bei $C_{22}H_{17}O_5N$.

18. CnHm O6 N2.

I. CnH2n O6 N2.

$C_6H_{12}O_6N_2$. a) Isozuckersäurediamid s. o. p. 292, 293.
b) Mannozuckersäurediamid s. o. p. 291.

II. CnH2n—4 O6 N2.

1) $C_4H_4O_6N_2$.

Butandioximdisäuren, Diisonitrosobernsteinsäuren, Glyoximdicarbonsäuren, Dioxime der Dioxyweinsäure.

```
HO·CO—C ——— —C—COOH        HO·CO—C—C—COOH
      ||      ||                  ||  ||
      N—OH HO—N               HO—N  N—OH
         Syn.                      Anti.
```

Zwei Modifikationen: α) primär = $\beta\beta$ = Syn: Fp. unter Verkohlung 145—150° (entwässert); K = 6,22 (?); β) secundär = $\alpha\alpha$ = Anti: verkohlt, entwässert bei 145—150°; K = 1,05. *Söderbaum,* B. XXIV, 1215, *Hantzsch* und *Miolati,* Ph. Ch. X, 31,

2) $C_{12}H_{20}O_6N_2$.

Oxaldiamidopropionsäurediäthylester:

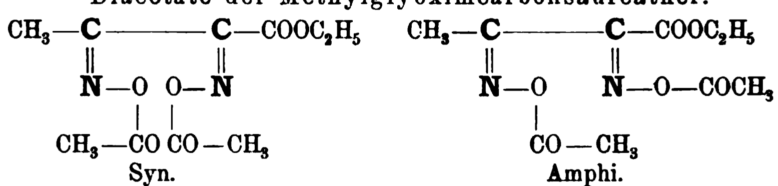
$$C_2H_5O\cdot CO-CH(CH_3)-NH-CO-CO-NH-CH(CH_3)-COOC_2H_5$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 152—154°; β) Fp. 125—127°. *Schiff,* B. XVII, 403, 1033; XVIII, 490. *Bischoff, Nastvogel,* B. XXII, 1792.

III. CnH2n—6 O6N2.

1) $C_{10}H_{14}O_6N_2$.

Diacetate der Methylglyoximcarbonsäureäther:



Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 50°; β) Amphi: Fp. 119—120°. *Nussberger,* B. XXV, 2154, 2156.

2) $C_{12}H_{18}O_6N_2$.
- a) Gulonsäurephenylhydrazid s. o. p. 273.
- b) Mannonsäurephenylhydrazid s. o. p. 276, 277, 279.
- c) Galactonsäurephenylhydrazid s. o. p. 283.
- d) Gluconsäurephenylhydrazid s. o. p. 269, 270.

3) $C_{13}H_{20}O_6N_2$.
- a) Glucoheptosephenylhydrazon s. o. p. 298, 299.
- b) Mannoheptosephenylhydrazon s. o. p. 301, 302.

4) $C_{14}H_{22}O_6N_2$. Rhamnoheptosehydrazon s. o. p. 303.

IV. CnH2n—10 O6N2.

$C_{12}H_{14}O_6N_2$.

Diisonitrosoisapiole:

α: $(CH_3O)_2(CH_2O_2)C_6H-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$

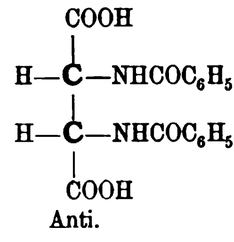
β: $(CH_3O)_2(CH_2O_2)C_6H-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$ (?)

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 154°; *β*) 197—198°. *Angeli*, G. XXII, [2], 502, 504.

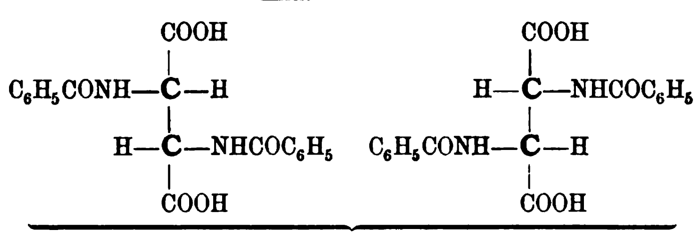
V. CnH2n—20 O6N2.

1) $C_{18}H_{16}O_6N_2$.

Dibenzoyldiamidobernsteinsäure:



Anti.



Para

Zwei Modifikationen: *a*) Anti = Meso: Zp. ca. 213°; *β*) Para = racemisch: bindet 1 Mol. H_2O, Fp. 182°. *Farchy* und *Tafel*, B. XXVI, 1986, 1989.

$C_{20}H_{20}O_6N_2$.

Diacetylanisildioxime:

$$\begin{array}{c} CH_3O—C_6H_4—C—C—C_6H_4—OCH_3 \\ \| \quad \| \\ CH_3CO{\cdot}ON \quad NO{\cdot}COCH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 139°; *β*) Fp. 130°. *Stierlin*, B. XXII, 379.

VI. CnH2n—40 O6N2.

$C_{32}H_{24}O_6N_2$.

Bernsteinsäureester der Benzilmonoxime:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5CO—C—C_6H_5 & & C_6H_5CO—C—C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N—O—CO—CH_2—CH_2—CO—O—N & & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 164°; *β*) Fp. 195°. *Auwers* und *Siegfeld*, B. XXVI, 797.

19. CnHm O6 N4.

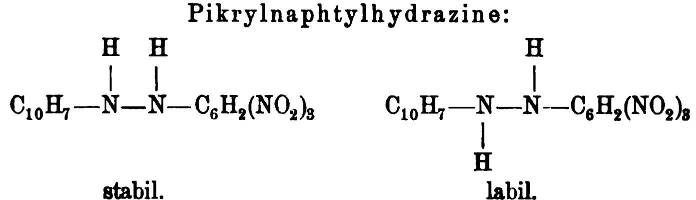
1) $C_{18}H_{22}O_6N_4$. a) Zuckersäuredihydrazid s. o. p. 291.
b) Mannozuckersäuredihydrazid s. o. p. 292, 293.
c) Talloschleimsäuredihydrazid (?) *Fischer*, B. XXIV, 3628.

2) $C_{20}H_{26}O_6N_4$. a) Glucooctosazon s. o. p. 306.
b) Mannooctosazon s. o. p. 305.

20. CnHm O6 N5.

$C_{16}H_{11}O_6N_5$.

Pikrylnaphtylhydrazine:



I. α-Naphtyl:

Zwei Modifikationen: α) rot, stabil: Zp. 176°; β) gelb, labil, wandelt sich bei 140° in α um.

II. β-Naphtyl:

Zwei Modifikationen: α) rot, stabil: Zp. 175°; β) gelb, labil, diisoziert bei 170°. *Willgerodt, Schulz*, J. pr. [2] 43, 178.

21. CnHm O7 N2.

$C_{14}H_{22}O_7N_2$. a) Glucooctosephenylhydrazon s. o. p. 305.
b) Mannooctosephenylhydrazon s. o. p. 306.

22. CnHm O7 N3.

$C_7H_5O_7N_3$.

Trinitrometakresol: $C_6H \begin{cases} CH_3 & 1 \\ OH & 3 \\ (NO_2)_3 \end{cases}$

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen von beträchtlich differierendem Schmelzpunkt. *Lehmann*, Molekularphysik I, 204. Z. Kr. VI, 580.

23. CnHm O8 N2.

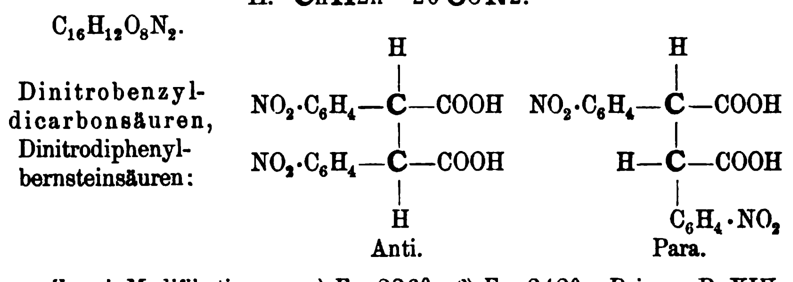
I. CnH2n—6 O8 N2.

$C_{15}H_{24}O_8N_2$. Mannononosephenylhydrazon s. o. p. 309.

II. CnH2n—20 O8 N2.

$C_{16}H_{12}O_8N_2$.

Dinitrobenzyldicarbonsäuren, Dinitrodiphenylbernsteinsäuren:



Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 226°; *β*) Fp. 242°. *Reimer*, B. XIV, 1804.

24. CnHm O8 N3.

$C_6H_3O_8N_3$.

Trinitroresorcin, Styphninsäure:

```
          NO2   H
           |    |
          C----C
         /      \
O2N—C<            >C—OH
         \      /
          C----C
           |    |
          HO   NO2
```

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen, die im Verhältnis der Monotropie stehen. *Lehmann*, Molekularphysik I, 202.

25. CnHm O9 N2.

$C_{15}H_{24}O_9N_2$. Gluco- und Mannonononsäurephenylhydrazid s. o. p. 307.

26. CnHm O9 N4.

$C_{24}H_{32}O_9N_4$. a) Phenyllactosazon s. o. p. 319.
b) Phenylmaltosazon s. o. p. 321.
c) Phenylisomaltosazon s. o. p. 321.

27. CnHm O10 N2.

$C_{18}H_{28}O_{10}N_2$. Lactosephenylhydrazin s. o. p. 319.

28. CnHm O12 N.

$C_{14}H_{19}O_{12}N$. Glucoseacetonitrose s. o. p. 266.

O. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Halogene enthalten.

Existenzmöglichkeit stereo-isomerer Ammoniumverbindungen des Typus $R''{=}N(H)(OH){-}Cl$: *Hantzsch,* B. XXIV, 60.

1. Chlorhaltige Derivate.

I. CnH2n ONCl.

$C_{10}H_{20}ONCl$. **Menthonoximchlorhydrat** s. o. p. 352, 353.

II. CnH2n—4 ONCl.

$C_{10}H_{16}ONCl$.
a) Pinennitrosochlorid s. o. p. 327.
b) Sylvestrennitrosochlorid s. o. p. 342.
c) Dipentennitrosochlorid s. o. p. 339.
d) Limonennitrosochlorid s. o. p. 333, 336.

III. CnH2n—6 ONCl.

$C_{11}H_{16}ONCl$.

Cuminaldoximchlorhydrate: $C_3H_7{-}C_6H_4{-}C(H){=}N(H)(Cl){-}O{-}H$

Stereochemisches über den Nachweis zweier Modifikationen: *Hantzsch,* B. XXVI, 930.

IV. CnH2n—8 ONCl.

1) C_7H_6ONCl.

I. Orthochlorbenzaldoxime:

$$\begin{array}{cc} Cl{-}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H & Cl{-}C_6H_4{-}\mathbf{C}{-}H \\ \| & \| \\ HO{-}\mathbf{N} & \mathbf{N}{-}OH \\ \text{Anti.} & \text{Syn.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 98—102°; β) Anti: Fp. 72—73°. *Behrend, Niessen,* A. 269, 400; vgl. *Erdmann, Schwechten,* A. 260, 56; *Dollfusss,* B. XXV, 1923.

II. Meta: Zwei Modifikationen: α) Fp. 70—71°; β) 115—116°. *Erdmann, Schwechten,* A. 260, 60.

III. Para: Zwei Modifikationen: α) 106—107°; β) Fp. 140°; l. c. p. 64.

2) $C_9H_{10}ONCl$.

o-Chlor-m-tolyl-methylketoxim: $\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C_6H_3-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-CH_3$

Andeutung über die Möglichkeit der Existenz von zwei Isomeren: *Claus,* J. pr. [2] 46, 28.

V. CnH2n—12 ONCl.

C_9H_6ONCl. Pseudochlorcarbostyril.

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: *Lehmann,* Molekularphysik I, 209.

VI. CnH2n—16 ONCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$.

Chlorbenzophenonoxime: $Cl-C_6H_4-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5$ stabil. $Cl-C_6H_4-\underset{\underset{HO-N}{\|}}{C}-C_6H_5$ labil.

I. Meta: Zwei Modifikationen: α) stabil: Fp. 132—133°; β) labil: Fp. 105—106°. *Hantzsch,* B. XXIV, 57.

II. Para: Zwei Modifikationen: α) stabil: Fp. 155°; β) labil: Fp. 96—97° (l. c.); vgl. A. 252, 7; B. XXIII, 3610.

VII. CnH2n—24 ONCl.

$C_{20}H_{16}ONCl$.

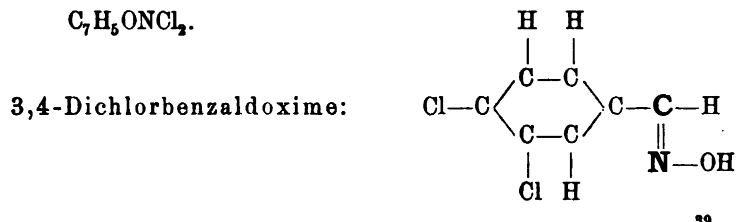
p-Chlorbenzophenonoximbenzyläther: $Cl-C_6H_4-\underset{\underset{N-O\cdot C_7H_7}{\|}}{C}-C_6H_5$ stabil $Cl-C_6H_4-\underset{\underset{C_7H_7\cdot O-N}{\|}}{C}-C_6H_5$ labil

Zwei Modifikationen: α) stabil: Fp. 74—75°; β) labil: Fp. 98—99°. *Demuth, Dittrichs,* B. XXIII, 3609.

VIII. CnH2n—7 ONCl2.

$C_7H_5ONCl_2$.

3,4-Dichlorbenzaldoxime:



Zwei Modifikationen: α) Fp. 114—115°; β) Fp. 120°. *Erdmann, Schwechten,* A. 260, 72.

IX. CnH2n—4 O2NCl.

$C_{10}H_{16}O_2NCl$. Pinolnitrosochlorid s. o. p. 368.

X. CnH2n—6 O2NCl.

$C_8H_{10}O_2NCl$.

Anisaldoximchlorhydrate: $CH_3O{\cdot}C_6H_4—CH=N(H)(Cl)—O—H$

Hantzsch, B. XXVI, 930.

XI. CnH2n—8 O2NCl.

$C_6H_4O_2NCl$.

m-Chlornitrobenzol: H—C<(C(H)—C(H))(C(NO₂)—C(H))>C—Cl

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) Fp. 44°; β) 23,7°. β (labil) geht leicht in α über und entsteht aus α, wenn dies geschmolzen und in eine Kältemischung gebracht wird. *Laubenheimer,* B. IX, 766; *Lehmann,* Molekularphysik I, 100.

XII. CnH2n—10 O2NCl.

$C_9H_8O_2NCl$.

a) o-Chlorbenzaldoximacetat:

$Cl{\cdot}C_6H_4—C—H$	$Cl{\cdot}C_6H_4—C—H$
‖	‖
$CH_3CO{\cdot}O—N$	$N—O{\cdot}COCH_3$
Anti.	Syn.

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. ca. 80—85°. *Dollfuss,* B. XXV, 1923. Anti: Fp. 84—88°. *Behrend* und *Nissen,* A. 269, 403.

b) Benzenylchloroxim-Glycolsäuren:

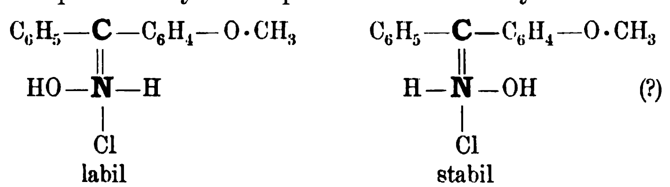
$C_6H_5—C—Cl$	$C_6H_5—C—Cl$
‖	‖
$COOH{\cdot}CH_2—O—N$	$N—O—CH_2COOH$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 134—135°; β) Fp. 195°. *Werner,* B. XXV, 47; vgl. *Lossen,* B. XXV, 434.

XIII. CnH2n—14 O2NCl.

1) $C_{14}H_{14}O_2NCl$.

p-Methoxylbenzophenonoximchlorhydrate:



Zwei Modifikationen: α) labil, Fp. 123—124°; β) stabil, Fp. 110°. *Hantzsch*, B. XXIV, 54.

2) $C_{17}H_{20}O_2NCl$. a) Limonenbenzoylnitrosochlorid s. o. p. 334, 337.
b) Dipentenbenzoylnitrosochlorid s. o. p. 340.
c) Benzoylhydrochlorcarvoxim s. o. p. 336, 338.

XIV. CnH2n—18 O2NCl.

$C_{15}H_{12}O_2NCl$.

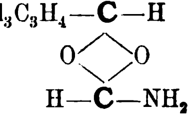
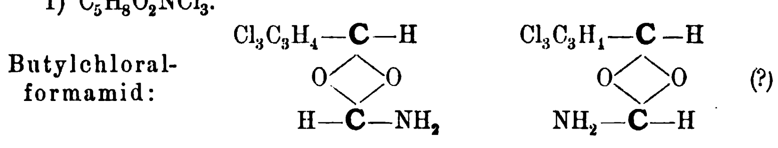
Acetyl-p-Chlorbenzophenonoxim: Cl—C_6H_4—C—C_6H_5 ‖ N—OCOCH$_3$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 147—148°; β) Fp. 105—106°. *Demuth, Dittrich*, B. XXIII, 3612.

XV. CnH2n—2 O2NCl3.

1) $C_5H_8O_2NCl_3$.

Butylchloral-formamid:

Zwei Modifikationen: α) Fp. 125°; β) Fp. 132°.

2) $C_6H_{10}O_2NCl_3$.

Butylchloralacetamid.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 158°; β) Fp. 170°. *Schiff*, B. XXV, 1690.

XVI. CnH2n—10 O2NCl3.

$C_{11}H_{12}O_2NCl_3$.

Butylchloralbenzamid.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 132°; β) Fp. 146°; s. v. Verbindg.

XVII. **CnH2n—1 O2 N2 Cl.**

$C_2H_3O_2N_2Cl$.

Chlorglyoxime:

```
Cl—C———C—H          Cl—C—C—H
   ||    ||            ||  ||
   N—OH  N—OH      HO—N   N—OH
     Amphi               Anti
```

Zwei Modifikationen: α) Amphi: Fp. 114° (wasserhaltig); β) Anti: Fp. 161°. *Hantzsch,* B. XXV, 709.

XVIII. **CnH2n—6 O3 N Cl.**

$C_{10}H_{14}O_3NCl$. Chlornitrocampher s. o. p. 376.

XIX. **CnH2n—10 O3 N Cl.**

$C_9H_8O_3NCl$.

Benzenylchloroximessigsäure:

```
C6H5—C—Cl
     ||
     N—O—CH2·COOH
```

Zwei (geometrisch-isomere?) Modifikationen: α) Fp. 134—135°; β) Fp. 195°. *Werner,* B. XXV, 27; XXVI, 1567.

XX. **CnH2n—7 O3 N2 Cl.**

$C_7H_7O_3N_2Cl$.

p-Nitrobenzaldoximchlorhydrate:

Hantzsch, B. XXVI, 931.

XXI. **CnH2n—5 O4 N2 Cl.**

Diacetate der Chlorglyoxime:

α) Amphi: Fp. 114°; β) Anti: Fp. 90,5°; s. o. $C_2H_3O_2N_2Cl$.

XXII. **CnH2n—9 O4 N2 Cl.**

$C_6H_3O_4N_2Cl$.

Nitrometachlornitrobenzol:

```
          H     H
          |     |
          C———C
O2N—C<           >C—Cl
          C———C
          |     |
         NO2    H
```

Vier (physikalisch-isomere) Modifikationen: α) Fp. 36°; β) Fp. 37°; γ) Fp. 38°; δ) flüssig. *Laubenheimer,* B. IX, 760; *Lehmann,* Molekularphysik I, 201.

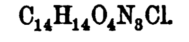
XXIII. **CnH2n+2 O4 N2 Cl2.**

$C_8H_{18}O_4N_2Cl_2$.

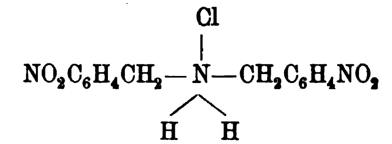
Diamidobernsteinsäurediäthylesterhydrochlorate.

Zwei Modifikationen: *Farchy* und *Tafel,* B. XXVI, 1985, 1988.

XXIV. CnH2n—14 O4N3Cl.



Di-p-Nitrodibenzylamin-Chlorhydrat:

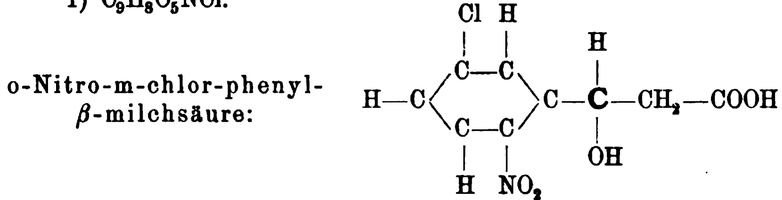


Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 212°; β) ca. 173°. *Strakosch,* B. VI, 1057. Ob das als Ausgangsmaterial dienende p-Nitrobenzylchlorid rein war, ist zweifelhaft.

XXV. CnH2n—10 O5NCl.

1) $C_9H_8O_5NCl$.

o-Nitro-m-chlor-phenyl-β-milchsäure:



Zwei Modifikationen: α) Fp. 156° unter Zersetzung; β) Fp. 152°. *Eichengrün, Einhorn,* B. XXIII, 1492; A. 262, 162.

$C_{11}H_{12}O_5NCl$.

Aethylester der vorigen Säure:

α) Fp. 110°; β) Fp. 48°. Die Körper enthalten nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und sind optisch inaktiv. Die Isomerie lässt sich also nicht nach *Le Bel-van't Hoff* erklären.

XXVI. CnH2n—16 O6N5Cl.

$C_{12}H_8O_6N_5Cl$.

Pikryl-p-chlorphenyl-hydrazine: $(NO_2)_3—C_6H_2—\overset{H}{N}—\overset{H}{N}—C_6H_4Cl$.

Zwei Modifikationen: α) rot: Zp. 174—175°; β) gelb (labil): Zp. 170—171°. *Willgerodt, Böhm,* J. pr. [2] 43, 483. Vgl. die Konfigurationen von $C_{16}H_{11}O_6N_5$.

2. Bromhaltige Derivate.

I. CnH2n—8 ONBr.

$C_9H_{10}O_6NBr$.

o-Brom-m-tolylmethylketoxim: $Br—C_6H_3(CH_3)—C(=N—OH)—CH_3$

Andeutung zweier Isomerer: *Claus,* J. pr. [2] 46, 28.

II. CnH2n—16 ONBr.

$C_{13}H_{10}ONBr$.

Brombenzophenonoxime:

$$Br{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}{-}C_6H_5 \qquad Br{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{HO-N}{\|}}{C}{-}C_6H_5$$

I. Ortho: Eine Modifikation: Fp. 132—133°. (*Cathcart* und *V. Meyer*, B. XXV, 3293; vgl. *Claus*, J. pr. [2] 46, 35.)

II. Meta: Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 168°; *β*) Fp. 134° (*Kottenhahn*, A. 264, 171).

III. Para: Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 165—166°; *β*) Fp. 107—111° (*Schäfer*, A. 264, 151).

III. CnH2n—24 ONBr.

$C_{20}H_{16}ONBr$.

$$Br{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{N-O-C_7H_7}{\|}}{C}{-}C_6H_5$$

Benzyläther der vorigen Oxime:

I. Meta: *α*) Fp. 89—90°; *β*) Fp. 99—100° (l. c.)

II. Para: *α*) Fp. 75°; *β*) Fp. 77° (l. c. p. 173).

IV. CnH2n—18 O2NBr.

$C_{15}H_{12}O_2NBr$.

$$Br{-}C_6H_4{-}\underset{\underset{N-O-COCH_3}{\|}}{C}{-}C_6H_5$$

Acetylester der vorigen Oxime:

I. Meta: *α*) Fp. 89,5°; *β*) Fp. 78—79° (l. c. 173).

II. Para: *α*) Fp. 160,5°; *β*) Fp. 121° (l. c. 155, 157).

V. CnH2n—19 O2NBr4.

$C_{17}H_{13}O_2NBr_2$.

Styrylphtalimiddibromide:

$$C_8H_4O_2{:}N{\cdot}CH_2{-}CH(Br){-}CH(Br){-}C_6H_5$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 165°; *β*) Fp. 117°. *Posner* (B. XXVI, 1862) lässt es dahingestellt, ob Stereoisomerie vorliegt.

VI. CnH2n—11 O2NBr4.

$C_6HO_2NBr_4$.

Nitrotetrabrombenzol:

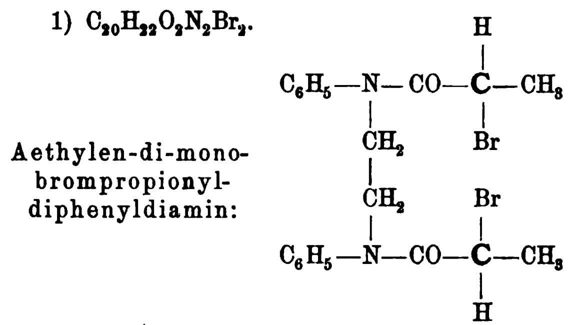
$$C_6(Br)_4(H)(NO_2)$$

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen: α) Fp. 96°; β) Fp. 60°. *Richter,* B. VIII, 1427; *Langfurth,* A. 191, 202; *Lehmann,* Molekularphysik I, 198.

VII. CnH2n—18 O2N2Br2.

1) $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2$.

Aethylen-di-mono-brompropionyl-diphenyldiamin:



Eine Modifikation: Fp. 184°. *Bischoff* und *Hausdörfer,* B. XXV, 3255.

2) $C_{22}H_{26}O_2N_2Br_2$.

a) Aethylen-di-α-monobromnormal-butyryldiphenyl-diamin:

```
                  H
                  |
C6H5—N—CO—C—C2H5
         |        |
        CH2      Br
         |
        CH2      Br
         |        |
C6H5—N—CO—C—C2H5
                  |
                  H
```

Eine Modifikation: Fp. 98°. *Bischoff* und *Hausdörfer,* B. XXV, 3256.

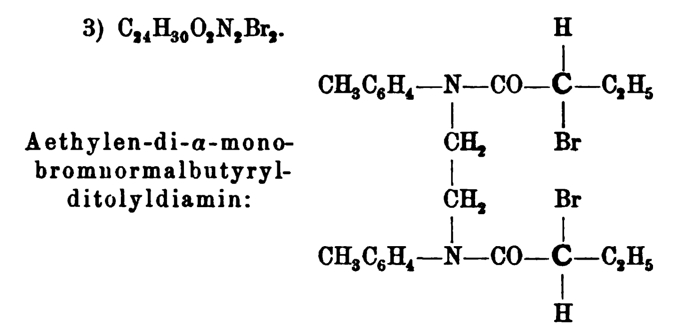
b) Aethylendimono-brompropionyl-ditolyldiamine:

```
                         H
                         |
CH3·C6H4—N—CO—C—CH3
             |           |
            CH2         Br
             |
            CH2         Br
             |           |
CH3C6H4—N—CO—C—CH3
                         |
                         H
```

I. Orthoderivat: Fp. 181°; II. Paraderivat: Fp. 182°. *Bischoff* und *Hausdörfer,* B. XXV, 3258, 3261.

3) $C_{24}H_{30}O_2N_2Br_2$.

Aethylen-di-α-monobromnormalbutyryl-ditolyldiamin:

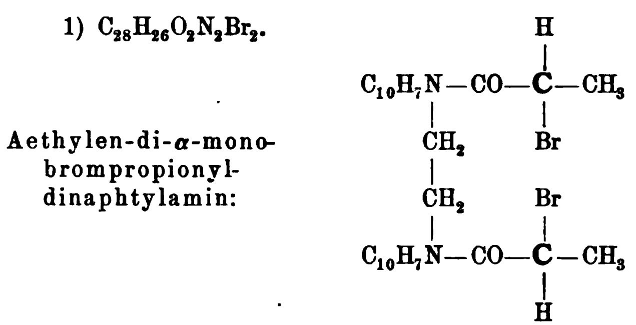


I. Orthoderivat: Fp. 190°; II. Paraderivat: 125°. *Bischoff* und *Hausdörfer*, B. XXV, 3259, 3261.

VIII. $C_nH_{2n-30}O_2N_2Br_2$.

1) $C_{28}H_{26}O_2N_2Br_2$.

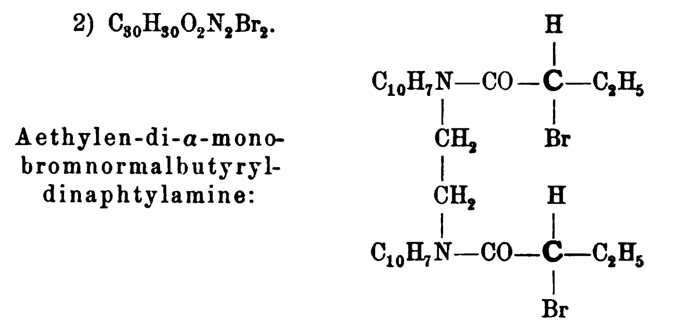
Aethylen-di-α-monobrompropionyl-dinaphtylamin:



I. α-Derivat: Fp. 216°; II. β-Derivat: Fp. 196—197°. *Bischoff* und *Hausdörfer*, B. XXV, 3265, 3269.

2) $C_{30}H_{30}O_2N_2Br_2$.

Aethylen-di-α-monobromnormalbutyryl-dinaphtylamine:



I. α-Derivat: Fp. 233—234°; II. β-Derivat: Fp. 180°. *Bischoff* und *Hausdörfer*, B. XXV, 3266, 3270.

IX. CnH2n—34 O2N2Br2.

$C_{26}H_{18}O_2N_2Br_2$.

Dibenzoyldiamido-dibromdiphenyl.

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ Br-C_6H_3-\mathbf{N}-CO-C_6H_5 \\ \qquad | \\ Br-C_6H_3-\mathbf{N}-CO-C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 195°; *β*) Fp. 99°. *Lellmann,* B. XV, 2835. Die beiden Modifikationen können beliebig ineinander übergeführt werden.

X. CnH2n—6 O3NBr.

$C_{10}H_{14}O_3NBr$. Bromnitrocampher s. o. p. 376.

XI. CnH2n—12 O4NBr.

$C_9H_6O_4NBr$.

p-Nitrophenylbromacrylsäuren:

$$\begin{array}{ccc} H-\mathbf{C}-C_6H_4NO_2 & Br-\mathbf{C}-C_6H_4NO_4 & \\ \| & \| & (?) \\ Br-\mathbf{C}-COOH & H-\mathbf{C}-COOH & \\ \alpha & \beta & \end{array}$$

Die aus p-Nitrophenyldibrompropionsäure entstehenden Säuren (Fp. 146° und Fp. 205°) und ihre Aethylester (Fp. 63° und Fp. 93°) sind in Bezug auf ihre Konstitution noch nicht aufgeklärt (*Müller,* A. 212. 131). Jedem der obigen Schemata entspricht noch eine «trans»-Form,

XII. CnH2n—9 O4N2Br.

$C_6H_3O_4N_2Br$.

Dinitrobrombenzol:

$$\begin{array}{ccccc} & H & & H & \\ & | & & | & \\ & C & — & C & \\ Br-C & & & & C-NO_2 \\ & C & — & C & \\ & | & & | & \\ & NO_2 & & H & \end{array}$$

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: *α*) stabil, rhombisch, Fp. 73°; *β*) labil mit viel niedrigerem Fp. *Lehmann,* Molekularphysik I, 203 und Z. Kr. VI, 55. *Keith,* Z. Kr. XIX, 294,

3. Jodhaltige Derivate.

I. CnH2n—16 ONJ.

$C_{13}H_{10}ONJ$.

p-Jodbenzophenonoxim:

$$J-C_6H_4-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-C_6H_5$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 178°; *β*) Fp. 132—134°. *Hoffmann,* A. 264, 169.

II. CnH2n—18 O4NJ.

$C_{20}H_{22}O_4NJ$. Papaverinjodhydrat.

Zwei Modifikationen: *Foullon,* Z. Kr. XIX, 616.

P. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten.

I. CnH2n—1 SN.

$C_6H_{11}SN$. Amylrhodanat s. o. p. 181.

II. CnH2n+2 SN2.

CH_4SN_2.

Thioharnstoff.

$$H_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2 \quad \text{und} \quad H{\cdot}S-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-NH_2 \quad (?)$$

Zwei Modifikationen: *a*) Fp. 172° (167°); *β*) Fp. 149°. — *a* geht beim Schmelzen in *β* über. *Prätorius,* J. pr. [2] 21, 141. Vgl. *Molinari,* J. pr. [2] 48, 133: «Motoisomerie».

III. CnH2n—5 SN3.

$C_8H_{11}SN_3$.

Phenylmethylthiosemicarbazid:

$$\underset{\alpha}{\begin{matrix} CH_3NH-C-SH \\ \| \\ C_6H_5NH-N \end{matrix}} \qquad \underset{\beta}{\begin{matrix} CH_3NH-C-SH \\ \| \\ N-NHC_6H_5 \end{matrix}}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 90—91°; β) Fp. 163—164°. α geht bei 130° in β über.

IV. CnH2n—13 SN3.

1) $C_{13}H_{13}SN_3$.

Diphenylthiosemicarbazide:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5NH-\mathbf{C}-SH & \quad & C_6H_5NH-\mathbf{C}-SH \\ \| & & \| \\ C_6H_5NH-\mathbf{N} & & \mathbf{N}-NHC_6H_5 \quad (?) \\ \alpha = \text{labil.} & & \beta = \text{stabil.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 139°; β) Fp. 176°; α geht beim Schmelzen in β über. Vgl. *Molinari* (J. pr. [2], 48, 131): «Motoisomerie.»

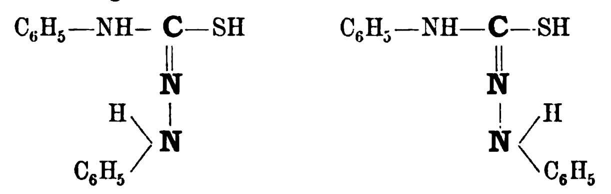
2) $C_{14}H_{15}SN_3$.

a) Phenyl-p-tolylthiosemicarbazid: $C_6H_5NH\cdot\mathbf{N}=\mathbf{C}\cdot(SH)\cdot NH\cdot C_7H_7$.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 150° (sintert); β) Fp. 176°.

b) p-Tolylphenylthiosemicarbazid: $C_7H_7NH\cdot\mathbf{N}=\mathbf{C}(SH)-NH\cdot C_6H_5$.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 123°; β) Fp. 175°. *Dixon*, Soc. 61, 1014. *Markwald*, B. XXV, 3098; vgl. *Hantzsch*, *V. Meyer*, B. XXVI, 15, 16. — Letzterer formuliert unter Hinweis auf das Modell diese Isomerie folgendermassen:



c) Benzylphenylsemithiocarbazid: $C_6H_5NH\cdot\mathbf{N}=\mathbf{C}(SH)-NH\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 115—116°; β) Fp. 163°. *Dixon*, l. c.

3) $C_{15}H_{17}SN_3$.

a) p-Tolyl-o-tolylthiosemicarbazid: $CH_3^{1}\cdot C_6H_4^{4}\cdot NH\cdot\mathbf{N}=\mathbf{C}(SH)-NH^{1}\cdot C_6H_4^{4}\cdot CH_3$.

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 130—131°; β) Fp. 162—163°.

b) p-Tolyl-p-tolylthiosemicarbazid: α) Fp. 120—125°; β) Fp. 153,5—154°. *Dixon*, Soc. 61, 1018.

c) Benzyl-p-tolylsemithiocarbazid: $\overset{1}{CH_3}\cdot \overset{4}{C_6H_4}\cdot NH\cdot \mathbf{N}{=}\mathbf{C}(SH)\cdot NH\cdot CH_2C_6H_5$.

Zwei (?) Modifikationen: *α*) Fp. 120—121°; *β*) Fp. 166°.

V. CnHmS2N3.

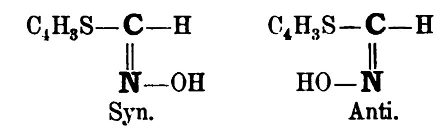
Ueber die Möglichkeit, Derivate der Dithiobiurete als Stereoisomere zu deuten: *Billeter*, B. XXVI, 1684.

Q. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten.

I. CnH2n—5 OSN.

C_5H_5OSN.

Thiophenaldoxime:



Zwei Modifikationen: *α*) Anti: flüssig (B. XXV, 3590); *β*) Syn: Fp. 133°. *V. Meyer*, (Die Thiophengruppe 153); *Hantzsch*, B. XXIV. 47; *Douglas*, B. XXV, 1311; *Goldschmidt, Zanoli*, B. XXV, 2588, Versuche, die isomeren Aether darzustellen l. c. bei *Douglas, Goldschmidt, Zanoli*. — *Molinari* (J. pr. [2], 48, 130): «Motoisomerie».

II. CnH2n—13 OSN.

$C_{11}H_9OSN$.

Thiënylphenylketonoxime: $C_4H_3S-\mathbf{C}-C_6H_5$ / $\|$ / $\mathbf{N}-OH$

Zwei Modifikationen: *α*) Fp. 113—114°; *β*) Fp. 92—93°. *Hantzsch*, B. XXIV, 60.

III. CnH2n+1 O2NS.

$C_3H_7O_2NS$. Cystin s. o. p. 194.

IV. CnH2n—15 O2SN.

$C_{13}H_{11}O_2SN$.

Acetate der vorigen Oxime:

$$\begin{array}{l} C_4H_3S-\mathbf{C}-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\; \| \\ \quad\quad\quad\; \mathbf{N}-O{\cdot}CO{\cdot}CH_3 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 88—89°; β) Fp. 80—84° (l. c.).

V. CnH2n—14 O2SN2.

$C_{12}H_{10}O_2SN_2$.

Carbanilido-thiophen-aldoxime:

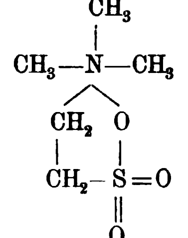
$$\begin{array}{lcr} C_4H_3S-\mathbf{C}-H & & C_4H_3S-\mathbf{C}-H \\ \quad\quad\quad\; \| & & \| \quad\; \\ \quad\quad\quad\; \mathbf{N}-O{\cdot}CONHC_6H_5 & & C_6H_5NHCO{\cdot}O-\mathbf{N} \quad\; \\ \quad\quad \text{Syn.} & & \text{Anti.} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Anti: Fp. 144°; β) Syn: Fp. 67—70°. *Goldschmidt, Zanoli,* B. XXV, 2589, 2591.

VI. CnH2n+3 O3SN.

$C_5H_{13}O_3SN$.

α) Trimethyltaurin und β) Taurobetaïn:



In welchem Isomerieverhältnis die genannten Körper α (*James,* J. pr. [2] 31, 418) und β (*Brieger,* H. 7, 36) stehen, die ihrer Bildung nach strukturidentisch sein müssten, ist nicht aufgeklärt. α) bei 300° unverändert; β) Fp. 240°.

VII. CnH2n—7 O3SN.

$C_6H_5O_3SN$.

Thiophenylsynaldoximcarbonsäure:

$$\begin{array}{l} C_4H_3S-\mathbf{C}-COOH \\ \quad\quad\quad\; \| \\ \quad\quad\quad\; \mathbf{N}-OH \\ \quad\quad\quad \text{Syn.} \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 145—146°. K = 0,503. *Hantzsch* und *Miolati,* Ph. Ch. X, 15. Begründung der Konfiguration: *Hantzsch,* B. XXIV, 48; *Douglas,* B. XXV, 311.

VIII. $C_nH_{2n-9}O_4SN$.

$C_8H_7O_4SN$.

Acetylverbindung der vorigen Körper.

Eine Modifikation: Fp. 85—87°. Konfiguration: l. c.

R. Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff (Schwefel), Stickstoff und Phosphor enthalten.

I. $C_nH_{2n-18}ON_3P$.

$C_{18}H_{18}ON_3P$.

Orthophosphorsäureanilid: $O{=}P\begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$

Zwei (?) Modifikationen: *a*) Fp. 208°. Die Krystalle werden an der Luft matt, wandeln sich daher wahrscheinlich in eine zweite, stabilere Modifikation um. *Arzruni*, Z. Kr. XIII, 81.

II. $C_nH_{2n-18}SN_3P$.

$C_{18}H_{18}SN_3P$.

Triamido-triphenyl-p-phosphinsulfid: $S{=}P\begin{cases} C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \\ C_6H_4-NH_2 \end{cases}$

Zwei Modifikationen: *a*) asymmetrisch, labil; *β*) monosymmetrisch stabil. *Knop*, Z. Kr. XIX, 622.

S. Organische metallhaltige Verbindungen.

1. Metallorganische Verbindungen.

$HgC_{12}H_{10}$.

Quecksilberdiphenyl: $C_6H_5—Hg—C_6H_5$.

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: *Lehmann,* Molekularphysik I, 209. Unterschied im Habitus der Krystalle und im Schmelzpunkt. Monotropie.

$HgC_{14}H_{14}$.

Quecksilber-o-ditolyl: $CH_3—C_6H_4—Hg—C_6H_4—CH_3$.

Zwei Modifikationen: α) labil, nadelförmig; β) stabil, oktaëderähnlich. Monotropie. *Lehmann,* Molekularphysik I, 194.

$BiC_{18}H_{15}$.

Wismuthtriphenyl: $C_6H_5—Bi(—C_6H_5)—C_6H_5$

Zwei Modifikationen: *Lehmann*, Molekularphysik I, 209. Monotropie.

2. Chlor und Schwefel enthaltende Verbindungen.

$PtC_2H_6S_2Cl_2$.

Dimethylsulfid-Platichlorür: $Pt(Cl)\,S(CH_3)_2—S(CH_3)_2Cl$ (?)

Die Isomerie dieser Verbindungen ist nicht aufgeklärt. *Blomstrand* und *Embuske* (J. pr. [2] 38, 359) nehmen zwei sich näherstehende Modifikationen an: α) Fp. 159°, citronengelb, monosymmetrisch; β) Fp. 159°, lichtgelb, quadratisch, bindet «Krystallchloroform.»

$PtC_4H_{10}S_2Cl_2$.

Platiäthylsemidisulfinchlorid: $Pt\langle{S(C_2H_5)_2 \cdot S(C_2H_5)_2Cl \atop Cl}$ und $Pt\langle{S(C_2H_5)_2Cl \atop S(C_2H_5)_2Cl}$ (?)



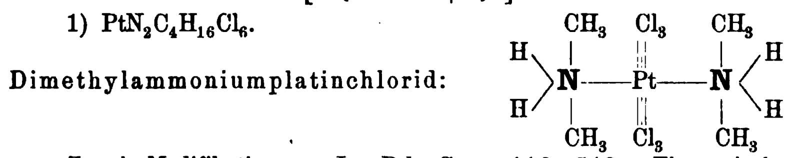
Zwei (strukturisomere?) Modifikationen: α) horngelb: Fp. 81°; β) grünlichgelb: Fp. 106°. *Blomstrand,* J. pr. [2] 38, 352. Ueber diese und die Homologen; vgl. *Weibull,* Z. Kr. XIV, 116.

3. Chlor und Stickstoff enthaltende Verbindungen.

I. Pt[N(CnH2n+1)4]2Cl.

1) $PtN_2C_4H_{16}Cl_6$.

Dimethylammoniumplatinchlorid:



Zwei Modifikationen: *Le Bel,* C. r. 116, 513. Theoretisches s. o. p. 410.

2) $PtN_2C_7H_{18}Cl_6$.

Trimethylisobutylammonium-platinchlorid: $Cl_6Pt\left(-N\begin{smallmatrix}CH_3\\ \diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\\ C_4H_9\end{smallmatrix}\right)_2$

Zwei Modifikationen: *Le Bel*, C. r. 110, 146.

3) $PtN_2C_{10}H_{24}Cl_6$.

Methyldiäthylisoamylammoniumplatinchlorid: $Cl_6Pt\left(-N\begin{smallmatrix}CH_3\\ \diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\\ C_5H_{11}\end{smallmatrix}\right)_2$

Zwei Modifikationen: *α*) monokline, *β*) rhombische Nadeln. *α*) entsteht aus $CH_3J + (C_2H_5)_2N \cdot C_5H_{11}$ und $C_5H_{11}J + (C_2H_5)_2N—CH_3$; *β*) aus $C_2H_5J + CH_3 \cdot (C_2H_5)N \cdot C_5H_{11}$. — *β* stabil. *Schryver*, Ch. N. 63, 174. *Proc*, 1891, 39.

II. $AuC_8H_{14}NCl_4$.

Tropidin-Goldchlorid: $C_8H_{13} \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Zwei (enantiotrope) Modifikationen: *α*) stabil, reguläre Würfel; *β*) labil, doppeltbrechende nadelförmige Krystalle. *Einhorn*, B. XXIII, 1341. *Lehmann*, Z. Kr. XIII, 466.

T. Anorganische Verbindungen, welche in mehreren Modifikationen auftreten.

(Klassifiziert nach dem *Groth*'schen System der Mineralien).[1]

L bedeutet: *Lehmann*, «Molekularphysik»,[2] Band I.
Gr bedeutet: *Groth*, «Tabellarische Uebersicht der Mineralien»,[3]
vgl. auch: *Prendel*, Z. Kr. XVIII, 450.

I. Sulfide und Telluride.

Cu2S a) Kupferglanz: Rhombisch D = 5,71.
b) künstlich: Regulär D = 5,388. *Gr*. *L*.

Ag2S a) Akanthit: Rhombisch (?)
b) Silberglanz: Regulär. *Gr*. *L*.

[1]) Ohne Berücksichtigung der komplizierteren Verbindungen.
[2]) Leipzig, Engelmann 1888.
[3]) ibid. 1889.

ZnS (Fe, Mn, Cd) a) Zinkblende: Regulär, tetr. hem. D = 4.
b) Wurtzit: Hexag. rhomboëdr. D = 3,98 (auch künstlich). *Gr.* — *Arzruni*,[1]) 38.

HgS a) Zinnober: Rot.
b) Mineralischer Moor: Schwarz. *L.* — *Arzruni*, 38.

FeS2 a) Pyrit: Regulär, pent. hem. D = 5,1.
b) Markasit: Rhombisch. D = 4,86. *Gr.* — *Arzruni*, 38.

NiS a) Millerit: sp. Gew. = 4,699.
b) Beyrichit: sp. Gew. = 5,26—5,9. *Arzruni*, 322.

Ag2Te Tellursilber: Regulär und rhombisch. (?) *Gr.*

II. Arsenide.

(Co, Ni, Fe) As2 a) Speiskobalt: Regulär.

(Co, Fe, Ni) As2 b) Spathiopyrit: Rhombisch. *Arzruni*, 39.

(Ni, Co, Fe) As2 a) Chloanthit: Regulär.
b) Weissnickelkies: Rhombisch. *Arzruni*, 39.

(Co,Fe)(SAs)2 a) Kobaltin: Regulär, pent. hem.
b) Glaukodot: Rhombisch. *Arzruni*, 39.

(Ni,Fe)(As,S,Sb)2 a) Korynit: Regulär.
b) Wolfachit: Rhombisch. *Arzruni*, 39.

III. Sulfosalze.

Ag3SbS3 a) Pyrargyrit: Rhomboëdr. hemimorph.
b) Pyrostilpnit: Monoklin.

5(**Pb,Ag2**)**S**·2**Sb2S3** a) Freieslebenit: Monoklin.
b) Diaphorit: Rhombisch. *Arzruni*, 39.

3**Cu2S**·**As2S5** a) Enargit: Rhombisch.
b) Luzonit: Monoklin. *Arzruni*, 39.

IV. Oxyde.

MgO a) Periklas: Regulär.
b) Hexagonal. *Arzruni*, 54.

PbO a) Rotes Bleioxyd Pb_6O_6 (?): Tetragonal.
b) Gelbes Bleioxyd Pb_3O_3 (?): Rhombisch. *Arzruni*, 41.

[1]) *Arzruni:* Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung in *Graham-Otto*'s Lehrbuch der Chemie, III. Abteilung. Braunschweig, Vieweg 1893.

SiO_2
a) Quarz: Hexag. trapez.-tetart.
b) α-Tridymit: Hexagonal.
c) β-Tridymit: Regulär.
d) α-Cristobalit: Regulär.
e) β-Cristobalit: Tetragonal. *Arzruni*, 40, 321.

TiO_2
a) Brookit: Rhombisch. D = 3,99.
b) Anatas: Tetragonal. D = 3,9.
c) Rutil: Tetragonal. D = 4,25.
d) Edisonit: Rhombisch. *Arzruni*, 41.

Molinari (J. pr. [2] 48, 134) will den Trimorphismus der Titansäure auf «Motoisomerie» zurückführen.

ZrO_2
a) Tetragonal.
b) Rhombisch.
c) Rhombisch.
d) Monoklin. *Arzruni*, 41, 321.

SnO_2
a) Zinnerz: Tetragonal. *Gr.*
b) Künstl. Zinnsäure: Rhombisch. D = 6,72.
c) „ „ Hexagonal. *Arzruni*, 41.

TeO_2
a) Tetragonal.
b) Rhombisch. *Arzruni*, 39.

MnO_2 Polianit: a) Rhombisch. b) Tetragonal. *Arzruni*, 39.

SO_3 a) Fp. 48°. b) Fp. 100°. *L.* 695.

As_2O_3
a) Arsenolith: Regulär. *Gr.* Z. Kr. XIV, 603.
b) Claudetit: Monoklin. *Arzruni*, 41.

Sb_2O_3
a) Senarmontit: Regulär. *Gr.*
b) Antimonblüte: Rhombisch. *Arzruni*, 41.

Fe_2O_3
a) Hämatit: Hexagonal-rhomboëdrisch.
b) Rafisiderit: Rhombisch. (?)
c) Martit: Regulär. *Arzruni*, 41.

Fe_3O_4
a) spez. Gew. = 4,86.
b) spez. Gew. = 5 bis 5,09. *L.* 214.

P_2SiO_7 = $P_2O_5 \cdot SiO_2$ a) α-Hexagonal. b) β-Hexagonal. c) Regulär. d) Monoklin. *Arzruni*, 41.

HJO_3
a) α-Rhombisch.
b) β-Rhombisch-sphenoïdisch. *Arzruni*, 39.

$Fe_2O_3 \cdot H_2O$. Zwei (?) rhombische Modifikationen. *Arzruni*, 322.

V. Halogenverbindungen.

NaF Fluornatrium. *L.* 218.

Na_2BeF_4 a) Rhombisch.
b) Monoklin. *Arxruni,* 37.

Na_3AlF_6 Kryolith. *L.* 173.

$NaCaAlF_6 \cdot H_2O$ a) Pachnolith: α-Monoklin.
b) Thomsenolith: β-Monoklin. *Arxruni,* 37.

$(NH_4)_2SiF_6$ a) Regulär.
b) Hexagonal. *Arxruni,* 37.

$K_2SnF_6 \cdot H_2O$ a) Rhombisch.
b) Monoklin. *Arxruni,* 37.

NH_4Cl Clorammonium: a) α-Regulär-plagiëdrisch.
b) β-Regulär. *Arxruni,* 37, 321.

$MgCl_2 \cdot 4H_2O$ Zwei monokline Modifikationen. *Arxruni,* 37.

$ZnCl_2$ Chlorzink. *L.* 213.

$HgCl_2$ Quecksilberchlorid. *L.* 591.

$CsHgCl_3$ a) Regulär.
b) Rhombisch. *Arxruni,* 321.

NH_4Br Zwei reguläre Modifikationen. *Arxruni,* 321.

$HgBr_2$ Quecksilberbromid. *L.* 591.

$CsHgBr_3$ a) Regulär. b) Rhombisch. *Arxruni,* 321.

$CsHgClBr_2$ a) Regulär. b) Rhombisch. *Arxruni,* 321.

NH_4J Zwei reguläre Modifikationen. *Arxruni,* 321.

CdJ_2 Zwei Modifikationen, wovon eine hexagonal. *L.* 590.

HgJ_2 Quecksilberjodid. a) Tetragonal.
b) Rhombisch. *Arxruni,* 37.

TlJ_2 Thalliumjodür. *Ladenburg,* Handwörterbuch, XI, 553.

SbJ_3 Antimonjodür: a) Hexagonal.
b) Rhombisch.
c) Monoklin. *Arxruni* 17.

AgJ a) Jodargyrit: Hexagonal-hemimorph.
b) Jodsilber: Regulär. *Arxruni,* 37.

$HgJ_2 \cdot Cu_2J_2$ Quecksilber-Kupferjodid. *L.* 168.

$HgJ_2 \cdot Ag_2J_2$ Quecksilber-Silberjodid. *L.* 169.

ClJ Chlorjod. *Tanatar,* J. r. G. XXV, 97; *Stortenbecker,* Ph. Ch. X, 183.

$CsCl_2J$ a) Rhombisch.
b) Hexagonal-rhomboëdrisch. *Arzruni,* 321.

$PbCuCl_2(OH)_2$ a) Percylith: Regulär.
b) Tetragonal. *Arzruni,* 42.

$3[PbCuCl_2(OH)_2] \cdot AgCl$ Boleït: a) Regulär.
b) Tetragonal. *Arzruni,* 42.

VI. Nitrate.

$LiNO_3$ a) Regulär. b) Rhombisch. c) Hexagonal-rhomboëdrisch. *Arzruni,* 42.

KNO_3 a) Rhombisch. b) Rhomboëdrisch. *L.* 161.

$NH_4 \cdot NO_3$ Zwei rhombische, eine rhomboëdrische und eine reguläre Modifikation.. *L.* 158.

$AgNO_3$ a) Rhomboëdrisch-hemimorph. b) Rhombisch. *L.* 164.

$Sr(NO_3)_2$ Strontiumnitrat: *L.* 219.

$Pb(NO_3)_2$ Bleinitrat. *Arzruni,* 42. *Morel,* Zb. 1891, I, 425.

$Cu_2(OH)_3NO_3$ a) Gerhardtit: Rhombisch.
b) Monoklin. *Arzruni,* 42.

VII. Chlorate, Bromate, Jodate.

$NaClO_3$ a) Regulär-tetartoëdrisch.
b) Hexagonal-rhomboëdrisch. *Arzruni,* 42.

$KClO_3$ Kaliumchlorat. *L.* 215.

$AgClO_3$ a) Regulär. b) Tetragonal. *L.* 165. *Arzruni,* 321.

$Sr(ClO_3)_2$ Eine rhombische, eine monokline und noch zwei andere Modifikationen. Z. Kr. XX, 183.

$Pb_2Cl_2O_9 \cdot 2H_2O$. Zwei monokline und eine rhombische Modifikation. *Arzruni,* 42.

$NaBrO_3$ a) Regulär-tetartoëdrisch.
b) Hexagonal-rhomboëdrisch. *Arzruni,* 42.

KHJ_2O_6 Zwei monokline und eine rhombische Modifikation. *Arzruni*, 42.

VIII. Carbonate.

$MgCO_3$ a) Magnesit: Hexagonal-rhomboëdrisch.
b) Rhombisch. *Arzruni*, 46.

$CaCO_3$ a) Calcit: Hexagonal-rhomboëdrisch.
b) Aragonit: Rhombisch. *Arzruni*, 46, 323.
Stereochemisches: Z. Kr. XX, 62, 253, 434.
Motoisomerie: J. pr. [2] 48, 134.

$SrCO_3$ a) Rhombisch. b) Hexagonal. *Arzruni*, 46.

$KHCO_3$ a) Monoklin. b) Rhombisch. (?) *L.* 591.

$NH_4 \cdot HCO_3$ a) Rhombisch. b) Monoklin. *Arzruni*, 46.

IX. Sulfate, Thiosulfate, Seleniate.

Li_2SO_4 a) Monoklin. b) Rhombisch oder hexagonal. c) Regulär. *Arzruni*, 322.

$LiNH_4SO_4$ Zwei rhombische Modifikationen. *Arzruni*, 43.

Na_2SO_4 a) Rhombisch. b) Monoklin. (?) c) Rhombisch. d) Hexagonal. e) Regulär. (?) *Arzruni*, 322.

K_2SO_4 a) Rhombisch. b) Hexagonal. *Arzruni*, 42.

$KHSO_4$ a) Misenit (?): Monoklin. b) Rhombisch. *Arzruni*, 43.

$K_3Na(SO_4)_2$ Drei (?) Modifikationen. *Arzruni*, 54.

$RbLiSO_4$ a) Hexagonal. b) Rhombisch. *L.* 214.

$K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ a) Syngenit, Kaluszit: Monoklin.
b) Rhombisch. *Arzruni*, 45.

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$ a) Monoklin. b) Tetragonal. *Arzruni*, 44.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Epsomit: Rhombisch.
b) Monoklin. *Arzruni*. 44.

$ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ a) Monoklin. b) Tetragonal. *Arzruni*, 44.

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Goslarit: Rhombisch.
b) Monoklin. *Arzruni*, 45.

$K_2Cd(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni*, 322.

$PbSO_4$ a) Anglesit: Rhombisch. D = 6,316.
b) Sardinian: Monoklin. D = 6,385. *Gr.*

$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ a) Monoklin. b) Rhombisch. *Arzruni*, 44.

$MnSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Mallardit: Monoklin.
b) Rhombisch. *Arzruni*, 45.

$K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 2H_2$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni*, 322.

$FeSO_4 \cdot 4H_2O$ a) Monoklin. b) Rhombisch. *Arzruni*, 44.
Molinari (J. pr. [2], 48, 134) erklärt die «Motoisomerie» des Eisensulfates

```
 ┌—O
 |    \
 S=O   \ Fe
 '=O   /
  —O  /
```

in der Weise, dass der Schwefel in vier Zeiteinheiten die vier Sauerstoffatome in zweierlei Weise stossen kann.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Melanterit: Monoklin.
b) Tauriscit: Rhombisch. *Arzruni*, 45.

$K_2Fe(SO_4)_2H_2O$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni*, 322.

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Bieberit: Monoklin.
b) Rhombisch. *Arzruni*, 55.

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a) Tetragonal. b) Rhombisch. *Arzruni*, 44.

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ a) Moresonit: Rhombisch.
b) Monoklin. *Arzruni*, 45.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Kupfervitriol. *L.* 179.

$Ge_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ a) Rhombisch. b) Monoklin. *Arzruni*, 45.

$Pb_7O(SO_4)_2(CO_3)_4 \cdot 2H_2O$ a) Leadhillit: Hexagonal.
b) Susanuit. *Arzruni*, 45.

$Na_2S_2O_3$ a) Fp. 32°. b) Fp. 47,9°. *L.* 213.

$(NH_4)_2SeO_4$ a) Rhombisch. b) Monoklin. *Arzruni*, 43.

$(NH_4)_2Cd(SeO_4)_2 \cdot 2H_2O$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni*, 322.

X. Chromate.

K_2CrO_4 a) Hexagonal. b) Tarapacait: Rhombisch. *Arzruni*, 43.

$K_2Cr_2O_7$ Zwei trikline und eine monokline Modifikation. *Arzruni*, 322.

$Rb_2Cr_2O_7$ Zwei trikline und eine monokline Modifikation. *Arzruni,* 322.

$Rb_2Cr_3O_{10}$ a) Rhombisch. b) Hexagonal. *Arzruni,* 43.

$(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ a) Rhombisch. b) Hexagonal. *Arzruni,* 43.

$(NH_4)_2Cr_2O_7 \cdot HgCl_2$ a) Monoklin. b) Rhombisch. *Arzruni,* 43.

XI. Molybdate und Wolframate.

$(NH_4)_5O_5 \cdot JO(OMoO_2)_6 \cdot 6H_2O$ Ammoniumhexamolybdänperjodat. Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni,* 321.

$FeWO_4$ a) Ferberit: Monoklin.
b) Reinit: Tetragonal, pyr. hem. *Gr.*

$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$ a) Rhombisch. b) Triklin. *Arzruni,* 45.

XII. Borate.

$Al_2B_2O_6$ a) Jeremejewit: Hexag.-pyramid.-hem.
b) Eichwaldit: Rhombisch. *Arzruni,* 46.

$Mg_7B_{16}O_{30}Cl_2$. Boracit: a) Regulär. b) Rhombisch. *Arzruni,* 46.

XIII. Phosphate und Arseniate.

$NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ Zwei rhombische Modifikationen. *Arzruni,* 45.

$FePO_4 \cdot 2H_2O$ a) Strengit: Rhombisch.
b) Monoklin. *Arzruni,* 45.

$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$ a) Rhombisch. b) Monoklin. *Arzruni,* 45.

XIV. Vanadate, Niobate, Tantalate.

$Na_3VO_4 \cdot 10H_2O$ a) Regulär. b) Hexagonal. *Arzruni,* 46.

$2K_3V_5O_{14} \cdot 9H_2O$ Z. Kr. XVII, 2.

$Mg_3H_4V_{10}O_{30} \cdot 26H_2O$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni,* 46.

$Fe(Ta,Nb)_2O_6$ a) Tantalit: Rhombisch. D = 6,3.
b) Tapiolit: Tetragonal. D = 7,4. *Gr. Arzruni,* 49.

XV. Silicate, Titanate.

Al_2SiO_5 a) Andalusit: Rhombisch a:b:c = 0,9586:1:0,7020. D = 3,16.
b) Sillimanit: Rhombisch a:b:c = 0,970:1: ? . D = 3,23.
c) Disthen: Triklin. D = 3,66. *Gr. Arzruni,* 45.

$\left\{\begin{matrix} Mg_5Si_2O_9 \\ (Mg_5Si_2O_8F_2) \end{matrix}\right\}$ a) Humit: Rhombisch.
b) Chondrodit: Monoklin.
a:b:c = 2,1163:1:1,6610. $\beta = 71^0 2'$.
c) Klinohumit: Monoklin.
a:b:c = 2,1634:1:1,4422. $\beta) = 71^0 12'$. *Gr. Arzruni,* 46.

$CaAl_2Si_2O_8$ a) Anorthit: Triklin.
b) Barsowit: Rhombisch. *Arzruni,* 48.

$Ca_2Al_3HSi_3O_{13}$ a) Zoisit: Rhombisch. D = 3,3.
b) Epidot: Monoklin. D = 3,4. *Gr.*
c) Fouqueït (?): Monoklin. *Arzruni,* 322.

$Bi_4Si_3O_{12}$ a) Eulytin: Regulär-tetartoëdrisch-hemiëdrisch.
b) Agricolit: Monoklin. *Arzruni,* 46.

$Al_2Mn_3Fe_5Si_3O_{12}$ a) Mangangranat: Regulär. D = 3,9.
b) Partschin: Monoklin. D = 4,006. *Gr.* — *L.* — *Arzruni,* 46.

$CaSiO_3$ a) Wollastonit: Monoklin. b) Monoklin. c) Hexagonal. *Arzruni,* 47.

$Mg(Fe)SiO_3$ a) Enstatit: Rhomb. a:b:c = 1,0308:1:0,5885; $\infty P = 91^0 44'$; D = 3,15.
b) Kupfferit: Rhomb. a:b:c = 0,521:1:?; $\infty P = 124^0 30'$; D = 3,22. *Gr.*

$NaAlSi_2O_6$ a) Analcim: Regulär.
b) Eudnophit: Triklin. *Arzruni,* 47.

$KAlSi_2O_6$ Leucit: Regulär und rhombisch. *Arzruni,* 46.

$KAlSi_3O_8$ a) Orthoklas: Monoklin.
b) Mikroklin: Triklin. *Arzruni,* 46.

$Na(K)AlSi_3O_8$ a) Natronorthoklas: Monoklin.
b) Natronmikroklin: Triklin. *Arzruni,* 46.

$(Na_2Ca)Al_2Si_3O_{10}$ a) Labradorit: Triklin.
b) Maskelynit: Regulär. *Arzruni,* 48.

$KHCa_2AlSi_{12}O_{30}$ Milarit: Hexagonal und rhombisch. *Arzruni,* 48.

$Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$ Natrolith: Rhombisch und monoklin. *Arzruni,* 46.

$CaH(SiO_3)_2$ (?) Calciumbisilicat: Z. Kr. XIII, 389.

$(Na_2Ca)H_4Si_3ZrO_{11}$ Katapleït: Hexagonal und monoklin. *Arzruni,* 48.

$Na_4H_4SiW_{12}O_{42} \cdot 18H_2O$ Zwei trikline Modifikationen. *Arzruni,* 49.

$CaSi_2U_2O_{11} \cdot 5H_2O$ a) Uranophan: Rhombisch.
b) Uranotil: Rhombisch. *Arzruni,* 48.

XVI. Metallammoniaksalze.

A. Werner hat in einer Abhandlung: «Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen»[1]) die Hypothese aufgestellt, dass die Konfiguration der Radikale MR_6 auszudrücken sei durch ein Oktaëder, in dessen Zentrum sich das Metallatom (M) befindet, während die Reste R (z. B. NH_3) auf die sechs Ecken verteilt sind. Für den Fall $M{}^{A_4}_{X_2}$ ergeben sich sodann zwei isomere Molekelkomplexe:



Als Stützen der Hypothese werden die Praseosalze von der allgemeinen Formel $\left(Co{}^{X_2}_{(NH_3)_4}\right)X$ bezw. die Violeosalze herangezogen, ferner gewisse Platinverbindungen: $Pt{}^{X_4}_{(NH_3)_2}$.

Platinamminverbindungen:

$$X_2 > Pt(NH_3)_2 < X_2 \quad \text{(NH}_3 \text{ oben und unten)}$$

Platinsemidiamminverbindungen:

$$X_2 > Pt < {}^{X}_{NH_3} \quad \text{(oben } NH_3\text{, unten X)}$$

Weiterhin wird die Isomerie, welche in der Reihe der Roseosalze des Kobalts: $\left(Co{}^{(NH_3)_5}_{H_2O}\right)X_3$ existiert, dahin erklärt, dass die Salze der roten Reihe jene sind, in denen die drei Säurereste in derselben Ebene liegen mit den drei Ammoniakmolekeln und der Wassermolekel, während die Salze der gelben Reihe die drei Säurereste in einer Ebene mit dem Kobaltatom und den vier Ammoniakmolekeln enthalten.

Auch für die Konfiguration der Radikale **MA**4 sind die Isomerieverhältnisse von Bedeutung. Die Zahl der geometrisch-isomeren Platinverbindungen ist schon ziemlich gross. Beispiele:

$${}^{Cl}_{HSO_3} > Pt < {}^{NH_3}_{NH_3}$$

Platosemidiamminchlorosulfosäure.

$${}^{NH_3}_{HSO_3} > Pt < {}^{Cl}_{NH_3}$$

Platosamminchlorosulfosäure.

---

[1]) Z. a. Ch. III, 267. — Ph. Ch. XII, 35.

$$\begin{matrix} HSO_3 & & NH_3 \\ & Pt & \\ HSO_3 & & NH_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} NH_3 & & SO_3H \\ & Pt & \\ HSO_3 & & NH_3 \end{matrix}$$

Platosemidiamminsulfosäure. Platosamminsulfosäure.

$$\begin{matrix} H_2O & & CO_2 \cdot CO_2R \\ & Pt & \\ H_2O & & CO_2 \cdot CO_2R \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} H_2O & & CO_2 \cdot CO_2R \\ & Pt & \\ RCO_2 \cdot CO_2 & & H_2O \end{matrix}$$

dunkle, rote Reihe der Platosoxalsäuren. helle, gelbe Reihe

$$\begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix}$$

Platosemidiamminchlorid, gelb. Platosamminchlorid, weiss.

$$\begin{matrix} Cl & & P(C_2H_5)_3 \\ & Pt & \\ Cl & & P(C_2H_5)_3 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} Cl & & P(C_2H_5)_3 \\ & Pt & \\ (C_2H_5)_3P & & Cl \end{matrix}$$

Platosemitriäthylphosphinchlorid, gelb. Platotriäthylphosphinchlorid, weiss.

Aus den «Betrachtungen über die Ursache der eigentümlichen Konstitution der anorganischen Verbindungen»[1]) sei folgende Darstellung hervorgehoben:

«Denken wir uns das Metallatom als Kugel, die sechs mit demselben direkt verbundenen Komplexe in einer ersten um dasselbe beschriebenen Sphäre sich befindend, und die anderen ausserhalb dieser ersten Sphäre sich befindenden Reste als in einer zweiten Sphäre liegend, so können wir für sämtliche betrachtete Verbindungen den allgemeinen Satz aufstellen:

Die Valenz (d. h. die Zahl einwertiger Radikale, welche gebunden werden können) des durch das Metallatom und die sechs mit ihm verbundenen Komplexe der ersten Sphäre gebildeten Radikals MA_6 ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenz der einwertigen Gruppen der ersten Sphäre, ganz unabhängig von den in der ersten Sphäre vorhandenen Molekeln, wie H_2O, NH_3 u. s. w.»

Als «Koordinationszahl» wird sodann die Anzahl der Atomgruppen, mit welcher sich ein Elementaratom in der besprochenen Weise zu einem zusammengesetzten Radikal koordiniert, definiert. Die relativen Stellen, in denen sich die einzelnen Gruppen in einem solchen zusammengesetzten Radikal befinden, werden als «Koordinationsstellen» bezeichnet.

---

[1]) l. c. p. 321.

Spezieller Teil.

III. Abteilung.

Die Berücksichtigung der räumlichen Verhältnisse bei den chemischen Reaktionen.

I. Kapitel.

Die Ringschliessungen.

Das Zustandekommen von ringförmigen Gebilden ist zuerst von *A. von Baeyer* bei den homocyclischen Systemen auf räumliche Beziehungen zurückgeführt worden. Die von dem Genannten aufgestellte «Spannungstheorie» ist oben (p. 49) ausführlich wiedergegeben worden. *van't Hoff* hat, wie gleichfalls oben (p. 81) angeführt, die Winkelverhältnisse in den Vielecken einer weiteren Ergänzung unterworfen.

Wislicenus hat sodann ähnliche Betrachtungen über die sauerstoffhaltigen Ringe angestellt und speziell die Bildung der gesättigten Laktone (s. o. p. 69) und der Anhydride der zweibasischen Säuren berücksichtigt. Weiterhin sind dann von mehreren Forschern, die im Folgenden bei den einzelnen Systemen erwähnt sind, stereochemische Beziehungen aufgedeckt worden.

Nach dem gegenwärtigen Zustande dieses Forschungsgebietes lassen sich folgende allgemeinere Grundsätze zusammenstellen:

Die Leichtigkeit, mit der der Ringschluss erfolgt, hängt ausser von der Affinität der an der Schliessung beteiligten Atome zu einander ab:

1) von der Zahl der Glieder;
2) von der räumlichen Lage der am Ringschluss betheiligten Glieder;
3) von der Natur derjenigen Atome, welche mit den nicht direkt an der Schliessung beteiligten Ringgliedern verbunden sind.

In Bezug auf den ersten Punkt hat sich ergeben, dass im allgemeinen die Zahlen 5 und 6 die relativ günstigsten Verhältnisse bieten. In Bezug auf den zweiten Punkt haben zuerst *v. Baeyer* und *Jackson* (B. XIII, 115) auf die Analogie hingewiesen, welche zwischen der Bildung des Cumarins einerseits und der des Carbostyrils andererseits besteht. Dass die o-Amidozimmtsäure:

$$NH_2 - C_6H_4 - CH{=}CH - COOH$$

nicht direkt in Carbostyril übergeführt werden kann, wird von den Genannten mit dem Hinweis erklärt, dass diese Säure der Fumar- und nicht der Maleïnsäure entspricht. Präciser, mit Zugrundelegung der Konfigurationssymbole, hat dies *Wislicenus* an der o-Cumarsäure bezw. Cumarinsäure ausgeführt (1887, 49).

Die zur Ringschliessung erforderliche «Cis»-Lage ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, in der That an zahlreichen Fällen erkannt worden. Hier sei nur noch darauf hingewiesen, dass diese «Cis»-Lage in gewissen Fällen die Ringschliessung soweit begünstigt, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe erfolgt. Als Beispiel sei hier angeführt:

$$\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \quad\;\; \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} \quad \text{nur als Anhydrid bekannt} \quad \begin{array}{l} CH_3-C-CO \\ \quad\;\; \| \qquad > O \\ CH_3-C-CO \end{array}$$

Dimethylmaleïnsäure. Pyrocinchonsäure.

Der dritte Punkt endlich hat in neuerer Zeit mehrfach Berücksichtigung gefunden. Hier werden gerade weitere Studien dazu führen, die sogenannte chemische Fernwirkung mehr und mehr aufzuklären.

Das Beispiel der Pyrocinchonsäure einerseits und der Homologen der Lävulinsäure andererseits waren für mich die Ausgangspunkte zur Entwicklung der «dynamischen Hypothese», welche gerade in dem Kapitel der Ringschliessungen die kräftigsten Stützen erfahren hat. Nach dieser Hypothese, die an Stelle der «positiv-negativen» Beziehungen mehr «mechanische» Wirkungen gesetzt wissen will, können dieselben Radikale, je nach dem System, in welches dieselben eingeführt werden, verschiedenartig wirken.

So kann beispielsweise Methyl in manchen Systemen die Ringschliessung erleichtern, in anderen ihr hemmend entgegen treten. Die Erleichterung der Anhydrisierung ist deutlich erkennbar beim Eintritt von Methyl (und Alkylgruppen überhaupt) in das System der Bernsteinsäure, der Maleïnsäure und der Glutarsäure. Sie ist ferner nachgewiesen bei der Bildung gesättigter Laktone und Laktonsäuren (*Hjelt*, B. XXIV, 1236; XXV, 3174; *Henry*, Ph. Ch. X, 129). Auch für die Bildung der ungesättigten Laktone, die aus der Lävulinsäure und ihren Homologen nach der Gleichung:

$$\begin{array}{lcl} CH_3-C-OH \quad HO-C=O & & CH_3-C-O-C=O \\ \quad \| \qquad\qquad\quad | & & \quad \| \qquad\quad | \\ CH\text{———————}C-X & = H_2O + & CH\text{——}C-X \\ \qquad\qquad\qquad\quad | & & \qquad\qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad Y & & \qquad\qquad Y \end{array}$$

entstehen, habe ich dieselbe behauptet. Die Richtigkeit dieser Behauptung muss gegenüber dem auf ein ungenaues Referat im Jahresbericht begründeten Einwand *Michael's* (J. pr. [2] 46, 416) in vollem Maasse aufrecht erhalten werden, wie die vergleichenden Versuche (B. XXVI, 1452) mit aller Sicherheit ergeben haben.

Auch die Bildung des Aethylenoxydringes zeigt denselben Einfluss der Alkyle (*Evans,* Ph. Ch. VII, 337).

Bei anderen Systemen aber, z. B. den Homologen des Glycolides und den Derivaten des Piperazins:

$$O\left\langle\begin{array}{c}C-C\\C-C\end{array}\right\rangle O \qquad\qquad N\left\langle\begin{array}{c}C-C\\C-C\end{array}\right\rangle N$$

wirkt die Einführung von vier Methylgruppen der Ringschliessung entgegen (*C. A. Bischoff* und *Walden,* B. XXVI, 265 und XXV, 2931).

Auch von anderer Seite sind neuerdings stereochemische Gründe dafür geltend gemacht worden, dass z. B. die Ringkombination:

$$C\left\langle\begin{array}{c}C\left\langle\begin{array}{c}C-C\\C-C\end{array}\right\rangle C\\C\left\langle\begin{array}{c}C-C\\C-C\end{array}\right\rangle C\end{array}\right.$$

nicht zu erzielen ist (*Graebe* und *Gfeller,* B. XXV, 656).

Ferner sind in Bezug auf die Bildung schwefelhaltiger Ringe räumliche Beziehungen aufgestellt worden, so z. B. von *V. Meyer* für das Thiophensystem (s. u.). Nach der Ansicht dieses Forschers beansprucht der Schwefel einen grösseren Platz oder wirkt mit seinen Valenzen auf grössere Entfernungen als der Sauerstoff. Eine sehr eklatante Illustrierung für die Richtigkeit dieser Ansicht liefert auch folgendes Beispiel, das wiederum im Sinne der «dynamischen Hypothese» verwertet werden kann. Nach dieser Hypothese vermögen die Hydroxyle in der Bernsteinsäure frei zu schwingen, da diese Säure sich nur relativ schwierig und bei höherer Temperatur anhydrisiert:

$$\begin{array}{l}CH_2-CO\cdot OH\\ |\\ CH_2-CO\cdot OH\end{array} = \begin{array}{c}H\\ |\\ O\\ |\\ H\end{array} + \begin{array}{l}CH_2-CO\\ | \qquad\quad >O\\ CH_2-CO\end{array}.$$

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Hydroxyle durch SH ersetzt werden:

$$\begin{array}{l} CH_2-CO\cdot SH \\ | \\ CH_2-CO\cdot SH \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ S \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CO \\ |\quad\quad >S \\ CH_2-CO \end{array}$$

Die Thiobernsteinsäure existiert überhaupt nicht, sondern zerfällt, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, spontan in Schwefelwasserstoff und Sulfosuccinyl (*Wesselsky,* B. II, 520).

Was endlich die stickstoffhaltigen Ringe betrifft, so hat der Vergleich derselben mit den andern Ringen, wie oben (p. 136) mitgeteilt, *Vaubel* die Veranlassung gegeben, eine Form für das Stickstoffatom zu konstruieren, die allerdings — seiner freundlichen Privatmitteilung nach — nicht allen Voraussetzungen genügt. «So ist z. B. die Seite D.C (s. o. Fig. 136) wie die entsprechende gegenüberliegende nicht gleich, sondern grösser als die Seite des Kohlenstofftetraëders. Auch verhält sich das Volumen des Tetraëders zu dem des Stickstoffatoms nicht wie 12 : 14, sondern ungefähr wie 12 : 16.»

Ueber den Einfluss der Substituenten auf die Schliessung des Sauerstoff-Stickstoffringes «Oxazolon» vgl. *Hantzsch* und *Miolati,* B. XXVI, 1690.

In der folgenden Zusammenstellung ist zum ersten Mal der Versuch unternommen worden, eine Uebersicht zu geben über alle seither auf dem Wege des Ringschlusses erreichten monocyclischen Systeme, sowie über diejenigen polycyclischen Systeme, welche als kondensierte Kombinationen anzusehen sind.

Von den konjugierten Systemen ist abgesehen worden, da über dieselben stereochemische Beziehungen bisher nicht aufgestellt worden sind. Es wäre allerdings sehr wünschenswert, zu erfahren, wie weit die Aneinanderknüpfung von Ringen ohne gemeinschaftliche Ringglieder sich wohl bringen lässt, da man hier vermutlich viel früher die Grenze erreichen wird, als bei der Verkettung einzelner Kohlenstoffatome:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$$
$$C_6H_5-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_4-C_6H_5.$$

Es steht zu erwarten, dass Gebilde der letzten Art viel eher zur Kondensation neigen werden, als die Repräsentanten der aliphatischen Reihe.

Aus dem im Nachstehenden angeführten Material sei noch eine kleine Statistik abgeleitet, die natürlich nur für den gegenwärtigen Umfang des Materials Geltung hat.

Die höchste Zahl der Ringglieder ist erreicht bei den **monocyclischen**

	Kohlenstoffringen	mit	8	Gliedern
Kohlenstoff-	Sauerstoffringen	„	8	„
	Schwefelringen	„	12	„
	Sauerstoff-Schwefelringen	„	8	„
	Stickstoffringen	„	10	„ (?)
	Sauerstoff-Stickstoffringen	„	10	„
	Schwefel-Stickstoffringen	„	6	„
	Sauerstoff-Schwefel-Stickstoffringen	„	6	„

Was die Kondensationsfähigkeit bei den **polycyclischen** Systemen betrifft, so ist zur Zeit folgende Grenze erreicht:

	Kohlenstoffringe	vereinigt:	6	Systeme
Kohlenstoff-	sauerstoffhaltige Ringe	„	7	„
	schwefelhaltige Ringe	„	5	„
	sauerstoff-schwefelhaltige Ringe	„	5	„
	stickstoffhaltige Ringe	„	11 bzw. 14	„
	sauerstoff-stickstoffhaltige Ringe	„	7	„
	schwefel-stickstoffhaltige Ringe	„	5	„
	sauerstoff-schwefel-stickstoffhaltige Ringe	„	4	„

Manche der Kombinationen werden wohl zu vereinfachen sein. So namentlich in der Gruppe der Azine, in welcher die Bindung von Stickstoff zu Stickstoff immer unwahrscheinlicher wird,[1] ferner sind gewisse Bindungen in den Parastellen vielfach höchst unwahrscheinlich geworden. Stereochemische Ueberlegungen sind aber bisher noch nicht dazu herangezogen worden, um z. B. zu eruieren, ob das System I oder II das räumlich begünstigtere ist:

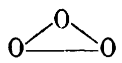
I. II.

[1]) Vgl. die diesbezüglichen Referate in *R. Meyer's* Jahrbuch der Chemie 1891 und 1892.

A. Anorganische homocyclische Systeme.

I. Monocyclische Systeme.

1) Sauerstoffring:



Das Ozon, welchem meist[1]) die gezeichnete Formel zuerkannt wird, ist unbeständiger als der Atmosphärsauerstoff. Ob die leichte Abgabe von Sauerstoff aus den Hyperoxyden darauf beruht, dass dieselben, z. B. Bariumdioxyd

```
  Ba
 /  \
O————O
```

ein dem Ozon analoges Ringsystem darstellen, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Doch spricht für letztere Auffassung u. A. die Ueberführung des Bariumdioxyds in Wasserstoffhyperoxyd.

2) Stickstoffringe:

```
  N
 /  \
N————N
```

Nomenklatur: J. pr. [2] 44, 96.

Theoretisches: Jahrbuch 1891, 227.

Ringschlüsse: Azimidderivate $XN_3 = X—N\langle \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$ A. 115, 249; 137, 64; 190, 192; 259, 291; 270, 10; B. V, 200; XI, 219; XII, 1296; XV, 1879; XVIII, 963; XX, 1528; XXI, 1559; XXIII, 3024; XXIV, 3341; XXV, 2084, 3341; XXVI, 89, 1263; G. XX, 798, XXII [2] 292.

Der den Azimidderivaten (Substitutionsprodukten der Stickstoffwasserstoffsäure) zu Grunde liegende Ring stellt, wenn man die Explosivität der Verbindungen berücksichtigt, jedenfalls eine grosse Spannung in der Atomverkettung dar.

```
N—N
|  |
N—N
```

[1]) Vgl. dagegen *Traube*, B. XXVI, 1479.

Ringschluss:

$$\begin{matrix} HO \\ HSO_3 \end{matrix}\!\!>C_6H_4-NH-\underset{|}{N}-\underset{|}{N}-NH-C_6H_4<\!\!\begin{matrix} OH \\ SO_3H \end{matrix}$$
$$N{=}N$$

B. XXI, 3422. Der Ring wird durch reduzierende Mittel leicht unter Stickstoffverlust gespalten.

```
    N
 N⁄   ⁀N
 |     |
 N     N
  ⁀N ⁄
```

Dieser Ring liegt möglicherweise dem (Tri) Hydrazinhydrat und seinen Jodhydraten zu Grunde. J. pr. [2] 42, 548.

II. Polycyclische Systeme.

Kombinationen von verschiedenen Ringsystemen werden für die allotropen Modifikationen des **Arsens** diskutiert: A. 240, 215.

Spekulationen über die ringförmige Anordnung der **Jod**atome im flüssigen Jod und in den Polyjodiden: A. 240, 83.

B. Anorganische heterocyclische Systeme.

Die Prinzipien der Stereochemie haben bisher auf die zahlreichen ringförmigen anorganischen Verbindungen noch keine Anwendung gefunden, obwohl es keinem Zweifel unterliegt, dass durch die Uebertragung der bei den organischen Verbindungen gemachten Erfahrungen, auch hier manche Aufklärungen sich ergeben würden. Es sei hier nur an den Gedanken *Kekulé's* (s. o. p. 16) erinnert, dass man z. B. bei den Salzen mehrwertiger Metalle mit zweibasischen Säuren von der Grösse einer gewissen Entfernung reden kann, die das Metallatom umspannen muss.

Die zahlreichsten Ringe enthalten den Sauerstoff als Ringglied. Leider fehlen noch in den meisten Fällen die nötigen Aufschlüsse über die Molekulargrösse der Verbindungen, so dass wir z. B. nicht wissen, ob die Kombination von Kupfer und Sauerstoff wirklich durch 3-, 4- und 5gliedrige Systeme repräsentiert ist:

```
Cu\        O\          Cu—O      Cu—Cu\
|  >O      |  >Cu      |   |     |     >O
Cu/        O/          O—Cu      Cu—Cu/
```

Ueber die ringförmige Anordnung der Atome im Bleioxyd vgl. Zb. 1890, I, 795. Von den Nichtmetallen ist es namentlich der Stickstoff, der mit Sauerstoff, wie mit Kohlenstoff mannigfaltige Typen liefert:

```
I. —N\        II. O\
    |  >O         |  >N— (?)  (Armstrong, Chem. N 67, 153).
   —N/            O/

III.  O—N—   IV. O—N—                           V.   N
      |  |       |  |  (?) (Zb. 1891, II. 62).     O<  |  >O
     —N—O        O—N—                                N
```

Der Typus I ist in den zahlreichen Azoxyverbindungen gegeben.

Der Typus III tritt in gewissen Derivaten der Nitrosoverbindungen tertiärer Basen auf: M. VI. 539; VII, 250; ferner *E. König,* Dissertation, *Leipzig,* 1891, p. 47, 64.

Der Typus V, welchem man einen chromogenen Charakter zuschreiben kann (A. 241, 224), wird von *Raschig* in der Oxysulfazotinsäure angenommen, wobei der Sulfazotinsäure selbst der obige Typus III zu Grunde gelegt wird (l. c. 222, 223).

Der zur Ringbildung so stark prädestinierte Stickstoff vermag ausser mit Sauerstoff, auch noch mit andern Elementen Ringe zu bilden. Als Beispiele seien die folgenden Typen aufgeführt:

```
N—P        N—P        P—N—P
|  |       |  |       |  |  |    A. 248, 241 ff.
P—N        P—O        O—P—O

   O                  N—O\
  / \    B. XVI, 1267.  |    >S   J. pr. [2] 39, 39.
 N---S                N—O/
```

Auch sechsgliedrige Ringe aus Metalloïden bestehen, z. B. (B. XXIV, 935):

```
            O
            ||
            Si
          /    \
         O      O
 O       |          O
   \\    |        //
     P              P
   /   \          /   \
 Cl      O      /      Cl
           \  /
```

Am zahlreichsten aber sind die Kombinationen von Metallen und Metalloïden zu ringförmigen Gebilden, deren Entstehung vielfach ganz analog der Ringbildung bei organischen Verbindungen gedacht werden kann. Wie dort gewisse Systeme mit zwei Hydroxylgruppen existieren und erst in der Wärme unter Wasserabspaltung den Ring schliessen, andere schon bei gewöhnlicher Temperatur nur in Ringform existieren, so ist dies auch bei gewissen Salzen zweibasischer anorganischer Säuren mit zweiwertigen Metallen der Fall. Man vergleiche z. B. Magnesium- und Calciumsulfat einerseits, Dimethylbernsteinsäure und Dimethylmaleïnsäure andererseits:

$$\begin{array}{l} SO_2{-}OH \\ \vert \\ O{\cdot}Mg{-}OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} \quad\;\; H \\ CH_3{-}C{-}CO{\cdot}OH \\ \quad\;\; \vert \\ CH_3{-}C{-}CO{\cdot}OH \\ \quad\;\; H \end{array}$$

gehen erst bei höherer Temperatur in die Ringgebilde über:

$$\begin{array}{l} SO_2 \diagdown \\ \vert \qquad \rangle O \\ O{\cdot}Mg \diagup \end{array} \qquad \begin{array}{c} \quad\;\; H \\ CH_3{-}C{-}CO \\ \quad\;\; \vert \quad > O \\ CH_3{-}C{-}CO \\ \quad\;\; H \end{array}$$

Unbeständig sind dagegen:

$$\begin{array}{l} SO_2{-}OH \\ \vert \\ O{\cdot}Ca{-}OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3{-}C{-}COOH \\ \qquad\; \Vert \\ CH_3{-}C{-}COOH \end{array}$$

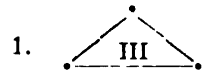
indem sie schon bei niederer Temperatur Wasser abgeben:

$$\begin{array}{l} SO_2 \\ \vert \quad > O \\ O{\cdot}Ca \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3{-}C{-}CO \\ \qquad\; \Vert \quad > O \\ CH_3{-}C{-}CO \end{array}$$

Dieser Betrachtung ist die einfache Molekulargrösse der Salze zu Grunde gelegt. Sollte dieselbe die doppelte sein, so würde ein Parallelismus mit der Anhydrisierung der α-Oxysäuren (Glycolidbildung) zu Tage treten. Es eröffnen sich somit Aussichten, die Natur des sog. Konstitutionswassers allmälig aufzuklären. Eine weitere Ausdehnung dieser Vorstellungen auf die mehrbasischen Säuren, die Doppelsalze z. B. des Ammoniums, erscheint zur Zeit nicht angezeigt, da die Spekulationen mangels der Molekulargewichtsbestimmungen zu unsicher wären.

C. Organische homocyclische Systeme.

I. Monocyclische Systeme.

1. 

Nomenklatur: Trimethylen, Cyclopropan.

Theoretisches: Spannung und Winkelverhältnisse, B. XVIII, 2279, s. o. p. 50; ferner *A. König,* Dissertat. 1889, 31. — *Buchner,* Habilitationsschrift 1891; B. XXIII, 702. — *Sachse,* Ph. Ch. X, 203; XI, 195; B. XXV, 1952. *Armstrong,* Chem. N. 67, 153.

Ringschlüsse: a) Trimethylenderivate. Uebersicht: *Ladenburg's* Handwörterbuch IX, 323. *Seelig,* 1892, 631.

A. 227, 13; 256, 195. — A. ch. [5] 14, 488. — B. XVI, 2136; XVII, 1186, 1652; XVIII, 1734; XXI, 2640; XXII, 3319; XXV, R. 273. — J. pr. [2] 35, 134, 356; 36, 300. — J. r. G. XIX, 492. — M. III, 626. — Soc. 52, 849. — Zb. 1890, II 741; 1892, I, 17, 135,

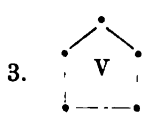
b) Cyclopropenderivat $\begin{matrix} HC \\ \Vert \\ HC \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. B. XIX, 1252, 1520; XXVI, 759.

2. IV

Nomenklatur: Tetramethylen, Cyclobutan.

Theoretisches: Siehe Trimethylen.

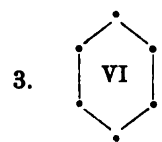
Ringschlüsse. Uebersicht: *Ladenburg's* Handwörterbuch IX, 338. *Seelig,* 1892, 633. — A. 256, 199. — B. XVI, 208, 1789; XVIII, 183, 954; XIX, 1244, 2038, 2048, 2561, 3115; XXI, 2694, 3325; XXII, 114; XXV, R. 371, 372; XXVI, 2244. — M. V, 586. — Soc. 51, 1; 61, 58. — Zb. 1890, I, 521, II, 232; 1892, I, 314.

3. 

Nomenklatur: Pentamethylen, Cyclopentan.

Theoretisches: Siehe Trimethylen. — *Wunderlich,* 1886, 20.

Ringschlüsse: Uebersicht. *Ladenburg,* Handwörterbuch IX, 343; *Seelig,* 1892, 636. — A. 247, 1—98; 256, 171; 275, 310. — B. XVIII, 3247, 3410; XIX, 307; XX, 1618: XXI, 740, 2427, 2725; XXII, 491, 1242, 1264, 2104, 2841; XXIII, 815, 3774; XXIV, 916; XXV, 828, 3517, 4001; XXVI, 314, 365, 514. — J. r. G. XXI, 344. — Soc. 51, 240; 57, 245; 59, 224; 61, 79. — Zb. 1889: II, 616. 1890, I, 101.

3. 

Nomenklatur: Hexamethylen, Cyclohexan, Benzolhexahydrür; Hydrobenzol, Benzol, Benzen, Phen.

Da die Frage nach der Konfiguration des Hexamethylens und nach der Konstitution und Konfiguration seiner ungesättigten Derivate (Benzol u. a.) noch nicht definitiv entschieden ist, so sei hier zur Erleichterung der Orientierung lediglich eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur gegeben, deren Vervollständigung sich durch die in den zitierten Abhandlungen angeführten anderweitigen Publikationen von selbst ergiebt. Die Zeichnungen der am meisten diskutierten Formeln geben zwar, da manche nur mittelst des Modells verständlich sind, nur ein unvollkommenes Bild, gleichwohl seien dieselben der Uebersicht halber hier wiedergegeben. Die *Lohschmidt*'sche Formel s. o. p. 112, Fig. 172. Der älteste Versuch, auf Grund einer räumlichen Vorstellung das Benzol zu symbolisieren, stammt von *Havrex* (Principes de la chimie unitaire, 1866); s. *Kekulé*'s Lehrbuch II, 515.

Havrex:

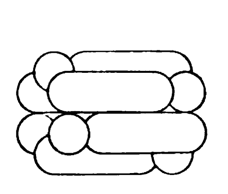


Fig. 225.

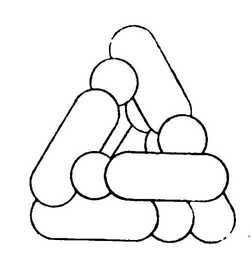


Fig. 226.

Kekulé:

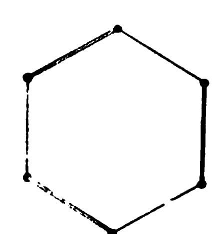


Fig. 227.

Claus:

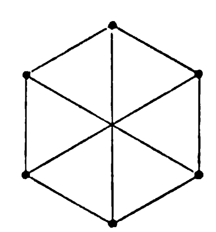


Fig. 228.

Ladenburg:

Fig. 229.

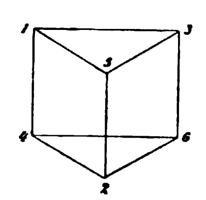


Fig. 230.

L. Meyer:

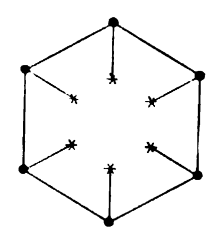


Fig. 231.

v. Baeyer:

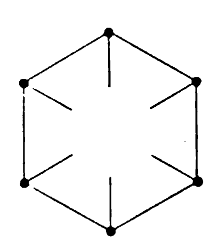


Fig. 232.

Thomsen:

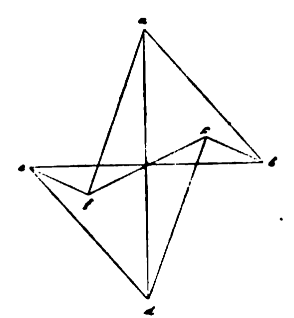


Fig. 233.

R. Meyer:

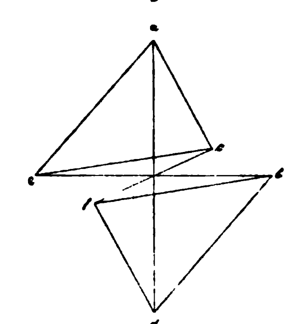


Fig. 234.

Marsh:

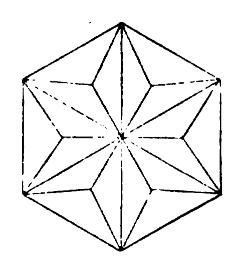


Fig. 235.

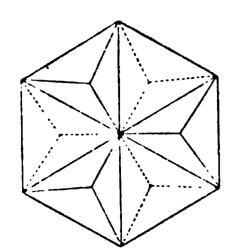


Fig. 236.

Dewar:

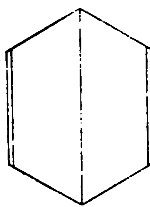


Fig. 237.

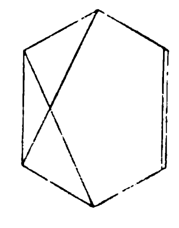


Fig. 238.

Sachse:

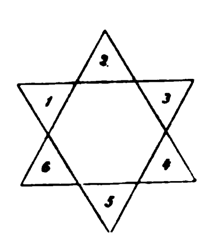


Fig. 239.

Herrmann:

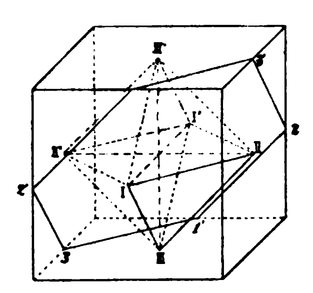


Fig. 240.

Werner:

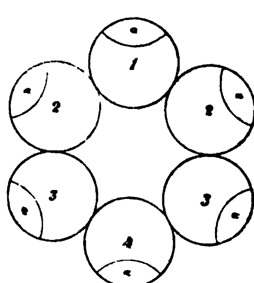


Fig. 241.

Ausführliche Besprechungen und Kritiken der verschiedenen Konstitutions- und Konfigurationssymbole des Benzols: *R. Meyer:* Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen (*Erlenmeyer's* Lehrbuch der organischen Chemie II. Teil, 84).[1] – *Wachter:* Zb. 1890, I, 457, 505, 561, 617. — *Molinari* (J. pr. [2], 48, 123): «Motochemische Formel».

Litteratur: Kekulé, Lehrbuch II[2]), 514; *Ladenburg,* Theorie der aromatischen Verbindungen[3]). — *Claus,* Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie[4]), 207. — *Dewar,* Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1866, 1867, 82. — *Kolbe,* Die Konstitution der organischen Kohlenwasserstoffe[5]), Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie[6]). — *L. Meyer:* Moderne Theorieen 1880, 262. — *van't Hoff,* Ansichten über organische Chemie 1881, II, 205. — *Wunderlich,* 1886, 21. — *A. König,* 1889, 36. — *Werner* 1891, 26. — Vgl. auch oben: Geometrische Isomerie $C_6H_6Cl_6$ p. 440.

A. 137, 129; 162, 86: *Kekulé.* — 149, 287: *Carius.* — 156, 293; 159, 24: *V. Meyer.* — 158, 33: *Hübner.* — 172, 331, 352; 179, 163; 246, 382: *Ladenburg.* — 229, 45: *Ebert.* — 245, 103 (s. o. p. 84); 251, 257; 256, 1; 258, 1, 145; 266, 169; 269, 145: *v. Baeyer.* — 261, 208: *Zincke.* — 274, 331: *Marckwald.* — 276, 265: *v. Baeyer, Villiger.*

B. II, 141, 272: *Ladenburg.* — 197, 374: *Wichelhaus.* — IV, 55, 611: *Hübner;* 532: *Williamson;* 501: *Gräbe.* — V,

[1]) Leipzig und Heidelberg, *R. Winter* 1882.
[2]) Erlangen, *Enke* 1866.
[3]) Braunschweig, *Vieweg* 1876.
[4]) Freiburg 1867.
[5]) Braunschweig, *Vieweg* 1869.
[6]) ibid. 1881.

322: *Ladenburg;* 463: *Michaelis.* — VI, 441: *Adrieenz;* 813: *Radzizewski.* — VIII, 74: *Hinrichs;* 1200: *Schiff;* 1220: *Hübner;* 1240: *Wallach* und *Claisen.* — IX, 157, 485: *Hübner*; 1881: *van't Hoff,* — X, 299: *Armstrong;* 1154: *Ladenburg.* — X, 299: *Armstrong;* 1154, 1224: *Ladenburg.* — XI, 1687: *Fittica.* — XIV, 524: *Barth;* 2109: *Michael.* — XV, 328: *Thomsen;* 1405: *Claus;* 1782: *Ladenburg;* 1823: *R. Meyer;* 2348: *Roser.* — XVI, 2290: *Geuther.* — XVII, 2719: *Lellmann.* — XVIII, 2279: *v. Baeyer.* — XIX, 1789: *v. Baeyer,* 2943: *Thomsen.* — XX, 92: *Ladenburg;* 1422: *Claus;* 2288: *Brühl;* R. 319: *Armstrong.* — XXI, 1949, 2338: *Herrmann;* 2201: *Horstmann;* 2530: *Sachse.* — XXIII, 1007: *Ladenburg;* 1274: *v. Baeyer;* 1363: *Sachse;* 2060: *Herrmann;* 2692: *Ladenburg.*

Chem. Zeitung. XV, 475: *Vaubel.*

J. 1875, 365: *Körner;* 1877, 369: *Main, Mehay.*

J. pr. 102, 105: *Städler.* — [2] 14, 347: *Kolbe.* — 37, 455; 40, 70; 42, 263; 43, 321: *Claus.* — 44, 137, 572: *Vaubel* (s. auch o. p. 136). Das Symbol ist identisch mit dem in Fig. 236 (*Marsh*) gezeichneten. Vgl. die Anilinkonfiguration *Vaubel's* unten im Kapitel V, Fig. 250.

M. XI, 28: *Loschmidt* s. o. p. 112.

Ph. Ch. X, 228; XI, 195: *Sachse.*

Phil. Mag. [5] 28, 407; 175, 449: *Sworn.*

Zb. 1889. I, 70: *Marsh;* 1890. II, 197: *Wendt.*

Ringschlüsse-Zusammenstellung: *Seelig* 1892, 599. — A. 147. 43; 159, 186 (vgl. B. X, 556); 545, 77; 258, 326; 264, 292; 275, — A. ch. [4] 9, 469. — [6] 28, 286.

Am. 8, 362; 15, 263.

B. X, 17, 855, 858; XVIII, 512, 1833, 2275; XIX, 1446, 2385, 2938; XX, 538; XXI, 736, 1144, 1418, 3329; XXII, 2130, 2169, 2828, 3273; XXIII, 2378; XXIV, 129, 205, 2381; XXV, 328, R. 160, 274, 373, 424; XXVI, 66, 231, 877, 1088, 2248, 2725, 2734.

Bl. 40, 267.

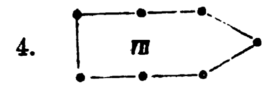
Chem. N. 67, 156.

C. r. 87, 260, 931.

P. 44, 479.

Soc. 57, 21, 24; 59, 798, 990; 61, 172.

Zb. 1890, I, 99, 114; 1892, I, 435.

4. 

Nomenklatur: Heptamethylen, Cycloheptan; Suberon.

Theoretisches: *A. König* 1889, 37.

Ringschlüsse: A. 19, 318; 39, 166; 199, 144; 211, 117;

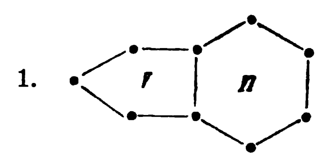
275, 361. — B. XIV, 2406; XIX, 2045; XXI, 738; XXIII, 282; XXVI, 2250. — C. r. 110, 466. — Soc. 59, 218; 63, 111. — Zb. 1890 I. 100, 711; 1891 I, 656.

5. VIII

Nomenklatur: Oktomethylen, Cyclooktan, Oktol.
Ringschlüsse: B. XXII, 1963; XXV, R. 423.

II. Dicyclische Systeme.

1.



Nomenklatur: Hydrinden, Inden; Indonaphten. (B. XXVI, 1539.)

Theoretisches: *Roser*, A. 247, 13: Vergleich der Indenbildung mit der Cumarinbildung im Sinne der *Wislicenus*'schen Hypothese. — A. *König* 1889, 25: Fälle der Geometrischen Isomerie. —

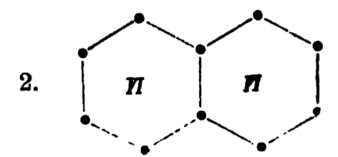
Zusammenstellung: *Ladenburg*, Handwörterbuch VII, 579.

Ringschlüsse: A. 246, 348; 247, 130; 252, 72; 257, 147; 267, 334; 272, 243; 275, 343, 351. B. XI, 11683; XVII, 123; XVIII, 378; XIX, 1520, 2501; XX, 1265, 1273, 1574, 2894, 3225; XXI, 499, 2382, 2396; XXII, 1830, 2018; XXIII, 1881, 3279; XXII, 1830, 2018; XXV, 2095, 2128; XXVI, 232, 952, 2251, 2576.

Chem. N. 67 N. 1730, 35.

Zb. 1890 I, 942.

2.



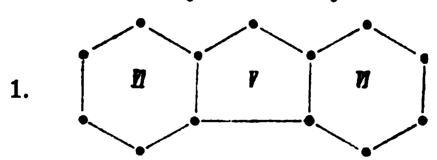
Nomenklatur: Naphtalin.

Theoretisches: *Erlenmeyer:* A. 137, 346; — *Gräbe:* A. 149, 1; 238, 318; — *Erdmann:* A. 275, 189; — *Zincke:* A. 240, 139. — *Bamberger:* A. 257, 1; B. XXIII, 1124; J. pr. [2] 42, 189; — *Claus:* J. pr. [2] 42, 24. — *Vaubel:* J. pr. [2] 44, 146 (Stereoformel). — *Wegscheider:* M. I, 910.

Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VII, 376; *Seelig,* 1892, 618. — *Reverdin* und *Nölting:* Sur la Constitution de la Naphtaline, Genève. —

Ringschlüsse: A. 227, 245; 247, 366; 254, 182; 275, 283. — B. VI, 67; XVI, 43; XVII, 449; XX, 3182; R. 221; XXI, 635; XXIV, 3202; XXVI, 2700. — G. 1886, 468. — Soc. 63, 333. — Zbl. 1893, II. 932.

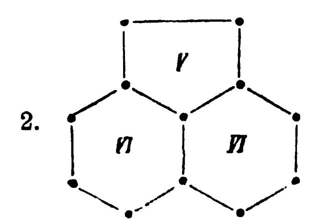
III. Tricyclische Systeme.

1. 

Nomenklatur: Diphenylenmethan, Fluoren.

Theoretisches: *Barbier,* A. ch [5] 7, 479; B. VI, 1263, VII, 1648; VIII, 829, vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch IV, 198.

Ringschlüsse: A. 166, 173; 174, 194; 196, 44; 247, 258. — B. V, 935; X, 534; XIII, 1303; XX, 845; XXI, 981.

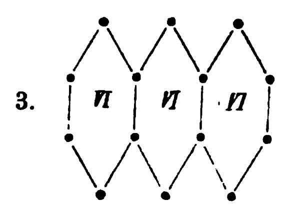
2. 

Nomenklatur: Naphtyläthylen, Acenaphten; Acenaphtylen.

Theoretisches: *Terisse,* A. 227, 143; *Bamberger* und *Philip,* B. XX, 237. —

Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch, VII, 466.

Ringschlüsse: A. 166, 135. — B. XX, 663. — Z. 1866, 544; 1867, 714.

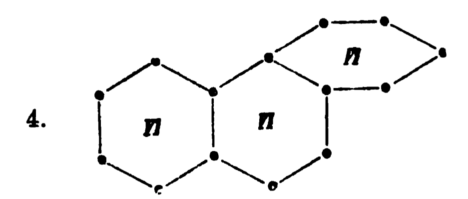
3. 

Nomenklatur: Anthracenhydrür; Anthrachinon.

Theoretisches: *Liebermann,* A. 212, 113; 240, 253. —

Vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch I, 673. *Bamberger:* A. 257, 53. — *Vaubel:* J. pr. (2) 44, 147: Stereoformel.

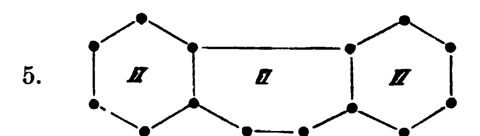
Ringschlüsse: vgl. *Seelig,* 1892, 627. A. 235, 304; 238, 340. — B. VII, 578, 972; X, 38; XII, 1962; XIV, 1477; XVIII, 2144; XIX, 329, 751, 755, 2105, 2333, 2537, 3064; XX, 867, 870; XXI, 2501; XXIV, 968; XXVI, 1707. — J. pr. [2] 41, 4, 112. — Soc. 59, 1012. —

4. 

Nomenklatur: Phenanthren; Reten; Fichtelit.

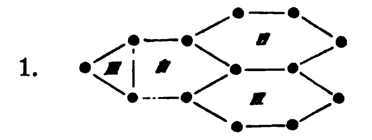
Theoretisches: vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch VIII, 504. — *Wegscheider,* M. I, 916: Stereoformel.

Ringschlüsse: vgl. *Seelig,* 1892, 630. A. 189, 129. — A. ch. [5] 7, 532. — Am. 2, 391. — B. V, 982; VII, 48; X, 113; XI, 1210; XX, 662. — J. 1874, 359; 1876, 365; 1879, 317; 1880, 462; 1882, 432. —

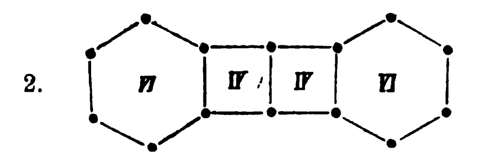
5. 

Chem. N. 68, 183.

IV. Tetracyclische Systeme.

1. 

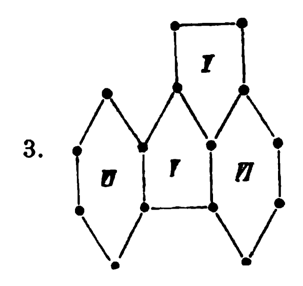
Diese Kombination ist im Pyrenketon und seinen Derivaten enthalten. Vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch IX, 437.

2. 

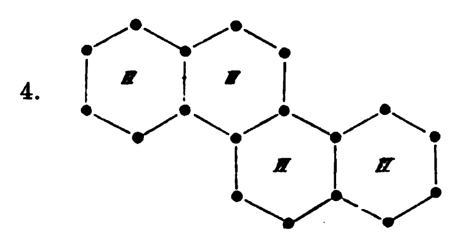
Nomenklatur: Anthracen.

Theoretisches: vgl. *Ladenburg*, Handwörterbuch I, 672. — *Bamberger* A. 257, 52. — *Wegscheider* M. I, 918: Stereoformel. — *Krämer, Spilker, Eberhardt* B. XXIII, 3270.

Ringschlüsse: vgl. *Seelig* 1892, 627. A. 169, 210; 234, 238; 235, 156, 161, 306, 319. — B. VII, 17, 1185, 1195; XIV, 795; XVIII, 348, 664; XIX, 409; XXVI, 1709. — Bl. 46, 247. — J. pr. [2] 33, 187, 319; 35, 474; 41, 3, 121. —

3. 

Diese Kombination wird im Fluoranthen (Idryl) angenommen: vgl. *Ladenburg*, Handwörterbuch IV, 194.

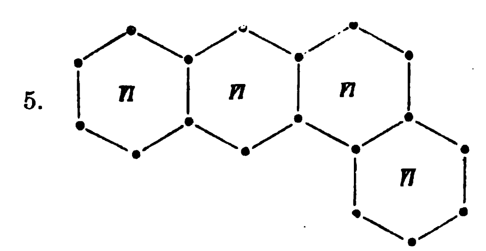
4. 

Diese Kombination ist im Chrysen und seinen Hydroprodukten (Chrysenoktokaidekahydrür B. XXII, 316) anzunehmen.

Theoretisches: *Bamberger* und *Chattaway*, B. XXVI, 1745.

Ringschluss: B. XII, 1078. XXIII, 85.

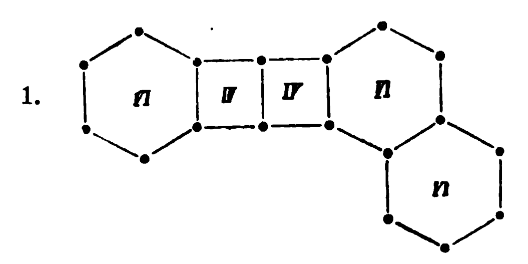
5.



Diese Kombination soll im α-β-Naphtanthrachinon (B. XIX, 2210) enthalten sein.

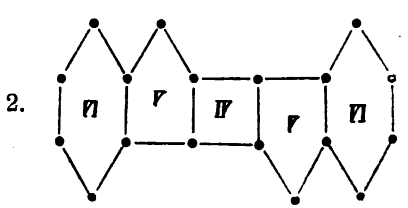
V. Pentacyclische Systeme.

1.



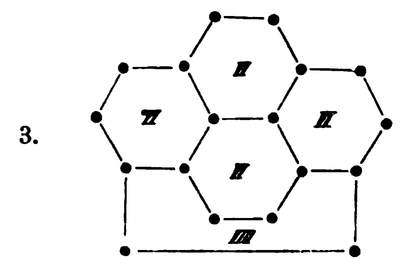
Naphtanthracen: aus voriger Verbindung l. c.

2.



Truxon: B. XXII. 785; XXIII, 317.

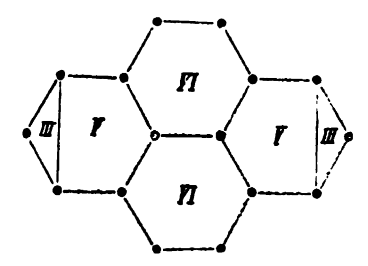
3.



Pyren: vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch IX, 437 und *Sachse,* Ph. Ch. XI, 216.

Ueber Picen (IV + $(VI)_4$ [?]) vgl.: *Bamberger* und *Chattaway* B. XXVI, 1752.

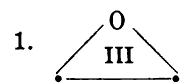
VI. Hexacyclische Systeme.



Pyrenchinon: vgl. *Ladenburg,* Handwörterbuch IX, 438. ibid. Schema für Pyren als Kombination von $(III)_2(V)_2(VI)_3$.

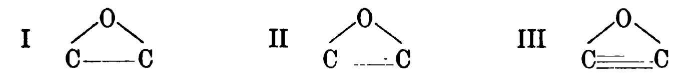
D. Organische heterocyclische Systeme, welche Sauerstoff als Ringglied enthalten.

I. Monocyclische Systeme.



Nomenklatur: *Beilstein,* III, Aufl. I, 292: Oxyäthan; Aethylenoxyd, Epiderivate.

Theoretisches: Der Einfluss räumlicher Verhältnisse auf das Zustandekommen bezw. auf die Unbeständigkeit dieses Rings scheint noch nicht studiert zu sein. Es fällt zunächst auf, dass der Typus I in zahlreichen Fällen, der Typus II nur in einem Fall vertreten ist, während III bisher nicht existiert.



Auch beim Typus I stellen sich der Ringbildung Schwierigkeiten entgegen, wenn die beiden Kohlenstoffatome mit vier Alkylgruppen verbunden sind. Hierbei treten häufig Umlagerungen ein (s. u. Kap.

II und III bei Pinakone). Dass in den Ringen vom Typus I eine sehr grosse, mit Zunahme der eingeführten Alkyle wachsende Spannung vorhanden ist, geht daraus hervor, dass die Ringsprengung unter Wasseraufnahme sich mit Wärmentwickelung vollzieht. Auch der chemische Charakter dieser Oxyde, die gewisse Metallsalze wie ein Alkali zu fällen vermögen, dürfte auf die Spannungsverhältnisse zurückzuführen sein. — *Armstrong,* Chem. N. 67, 153.

Ringschlüsse a) C——C (mit O-Brücke): Zusammenstellung: *Seelig* 1892, 814; *Ladenburg,* Handwörterbuch I, 64, 665.

A. 110, 125; 151, 45; 160, 186; 198, 155; 216, 298; 227, 234; 232, 164; 234, 233; 271, 154. —

A. ch. [3] 41, 299; 69, 317; [5] 17, 112; 29, 533; [6] 22, 482.

B. XIII, 2262; XIV, 1868; XVI, 1817; XVII, 219, 1091; XVIII, 1184, 1352; XIX, 2644; XX, 592, 3234, 3242; XXI, 2054; XXIV, 4070.

J. 1877, 572. — J. r. G. XIV, 203, 376. — J. pr. [2] 24, 192. — M. VI, 471. — Z. 1867, 678: 1868, 379. —

b) C═══C (mit O-Brücke):

B. XXVI, 839, Bl. 14, 116.

Genauer studiert ist die Geschwindigkeit mit der die Ringschliessung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C-Cl \\ | \\ C-OH \end{matrix} = \begin{matrix} Cl \\ | \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix}\!\!>O$$

erfolgt. Hierbei hat sich ergeben, dass der Eintritt von Methylgruppen für Wasserstoff die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht. Es muss hierzu aber bemerkt werden, dass das Tetramethyläthylenchlorhydrin nicht mit in den Kreis der Untersuchung gezogen wurde. Ueber die Details und die theoretische Ableitung der relativen Reaktionsgeschwindigkeiten aus den Konfigurationssymbolen vgl. *Evans* Ph. Ch. VII, 337.

2. Ring IV: O——•, •——• (viergliedriger Ring)

Nomenklatur: *Beilstein,* III. Aufl. I, 292: 1,3-Oxypropan; normales Propylenoxyd. —

Theoretisches: Der einzige Anhaltspunkt dafür, dass dieses System ebenfalls Spannungen aufweist, dürfte aus dem Umstand zu

gewinnen sein, dass bei der Ueberführung des Trimethylenglycolchlorhydrins in das 1,3-Oxypropan mittelst Kaliumcarbonat:

$$\begin{array}{l} CH_2CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ H \end{array} + \begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \qquad\ \ | \\ CH_2-O \end{array}$$

der grössere Teil des Produktes sich polymerisiert. A. ch. [5] 14, 491.

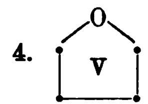
Ringschlüsse: A. 165, 274; 246, 169; 253, 372; 262, 157, 175. — A. ch. [6] 22, 470. —

B. XVI, 2209, 3001; XVII, 597; XXII, 47; XXIII, 2876. —

J. 1881, 515. — Zb. 1889, I, 571; 1891, I, 563.

3. O——•, IV, •——O

Dieses System wird in der Ameisensäure (*van't Hoff,* Ansichten I, 132) und in den sauren Acetaten, sowie im gechlorten Diameisensäureäther (J. pr. [2] 36, 469) angenommen. Da auch die Crotonsäure saure Salze bildet, so ist vielleicht das vorläufig untrennbare molekulare Gemenge von Cis- und Trans-Crotonsäure (vgl. o. p. 452) zum Teil auch in obiger Weise verkettet. —

4. 

Dieses System ist in zahlreichen Körperklassen vertreten und wird allgemein als ein solches angesehen, dessen Schliessung sehr leicht, häufig ohne Einwirkung chemischer Agentien zu Stande kommt.

I. Derivate des 1,4-Oxybutans.

Unterabteilungen:

a) Anhydride der gesättigten Glycole.

Ringschlüsse: A. 275, 174. — A. ch. [4] 3, 175; [6] 16, 203. — B. XIX, 1296, 2568; XXII, 2570. — J. r. G. XXII, 389; XXIV, 350. — Z. 1871, 36.

Der Einfluss der Substituenten auf die Leichtigkeit, mit der die Ringschliessung erfolgt ist nicht studiert.

b) Laktone der gesättigten Alkoholsäuren.

O
• V •=O
•———•

Nomenklatur: Butanolid-1,4. γ-Laktone.

Theoretisches: *Wislicenus* s. o. p. 69. — *Fittig,* A. 238, 197. — *Hjelt,* Acta soc. scient. fennicae XVIII, 1; XIX, No. 13. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Ringschliessung um so leichter erfolgt und desto beständiger ist. je mehr Alkylgruppen den Kohlenstoffatomen angelagert sind. Vgl. B. XXIV, 1236; XXV, 3174: Bei der Ueberführung der zweibasischen Oxysäuren in Laktonsäuren (Itamalsäuren).

$$\begin{array}{c}\text{H X}\\ | \quad |\\ \text{HOCO—C-CXOH}\\ | \\ \text{CH}_2\text{COOH}\end{array} = H_2O + \begin{array}{c}\text{H X}\\ | \quad |\\ \text{HOCO—C—CX}\\ | \quad >O\\ \text{CH}_2\text{CO}\end{array}$$

ist, wenn $X = H$ die meiste Zeit erforderlich. Auf die Beschleunigung übt Phenyl den geringsten Einfluss aus (erhöht 4 mal), Methyl erhöht 8, Isobutyl ca. 16 mal.

$X_2 = (CH_3)_2$ anhydrisiert doppelt so schnell als $X_2 = C_2H_5$, H. Isopropyl übt den grössten Einfluss aus. Vgl. unten die Kapitel: «Intermolekulare Umlagerungen» und «Grenze allgemeiner Reaktionen», wo ein analoger Einfluss dieser Radikale sich geltend macht.

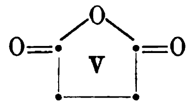
Ringschlüsse: Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VI, 357; *Seelig,* 1892, 819, 828.

A. 143, 262; 171, 258; 188, 76; 200, 21, 259; 208, 37, 55, 67, 71, 92, 96, 104, 111; 216, 27—127; 218, 361; 226, 325, 343, 363; 227, 1, 10, 86, 97, 261; 228, 176; 229, 150; 238, 291; 254, 212; 255, 1, 259; 256, 50; 267, 186; 268, 1, 264; 269, 1; 276, 82. —

B. XIII, 748, 1061; XIV, 1637, 1780; XV, 881, 1851, 2953; XVI, 333, 373, 1258, 1821, 2687; XVII, 66, 1201, 415, 1296, 1369; XVIII, 642, 791, 2523, 2534; XIX, 706, 1916; XX, 339, 3179; XXI, 920, 2607; XXIV, 1236, 4068; XXV, 3174; XXVI, 2145.

C. r. 101, 1158. — J. pr. [2] 34, 497; 37, 503; 39, 90. — M. III, 696. — Zb. 1893 [2], 428.

c) Anhydride der Bernsteinsäuren.



Nomenklatur: Butandisäure-, Bernsteinsäureanhydride, Aepfel-Weinsäure etc.

Theoretisches: *Wislicenus* s. o. p. 71. *Auwers* u. *V. Meyer* (B. XXIII, 112) machen auf die gesteigerte Neigung zur Anhydridbildung bei den Methylsubstituten aufmerksam. *Bischoff* (B. XXIII, 620) erklärt diese Erscheinung durch Verallgemeinerung des Einflusses der Alkylgruppen auf die Ringschliessung und durch die Kollision der Hydroxylgruppen und erläutert dieselbe ausführlich bei den Bernsteinsäuren B. XXIV, 1085 (s. o.). — *Hjelt* (Särtryck ur Finska Vet. Soc. öfversigt. Häfte XXXV, 1. — B. XXVI, 1925) hat für die Anhydrisierung der Bernsteinsäuren folgende Werte ermittelt (nach 60 Minuten):

Bernsteinsäure:	6,7 % bei 200°
Methylbernsteinsäure:	42,9 % bei 200°
	18,9 % bei 170°
	14,1 % bei 160°
Aethylbernsteinsäure:	14,5 % bei 160°
n-Propylbernsteinsäure:	16,6 % bei 160°
Isopropylbernsteinsäure:	29,9 % bei 160°
as-Dimethylbernsteinsäure:	36,7 % bei 160°

Bischoff und *Walden* (B. XXVI, 1460) wiesen den Einfluss der Konfiguration auf die Anhydrisierbarkeit nach an den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, z. B. Temperatur 174—200°. Zeit: 20 Minuten:

Parasäure: 37,2 bezw. 39,1 %
Antisäure: 89,5 bezw. 91,2 %

Ringschlüsse: A. 87, 293; 137, 254; 169, 172; 226, 16; 234, 53, 57; 242, 125, 150, 201; 254, 158, 166; 258, 87.

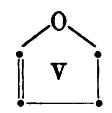
B. X, 1883, XI, 1352; XIII, 1178, 1670; XIV, 2791; XV, 643; XVI, 334: XVIII, 839, 2346, 2459; XX, 843, 2443, 2741; XXI, 2103; XXII, 390; XXIII, 304, 2355; XXIV, 597, 1211, 1393; XXVI, 1770.

J. 1859, 2793. — J. pr. [2] 22, 194; 41, 468. —

J. r. G. XXI, 387. — Soc. 53, 564.

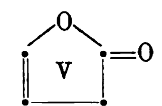
II. Derivate des 1,4-Oxy-1-butens.

a) Anhydride der Glycole.



Ringschlüsse: B. XXII, 1199. — Soc. 59, 880. —

b) Laktone der ungesättigten Säuren.



Theoretisches: *Bischoff*, B. XXIII, 621 weist darauf hin, dass die Leichtigkeit der Laktonbildung bei den Homologen der Lävulinsäure:

```
            CH3
            |
X—C═C—OH
    |
  X2C—COOH
```

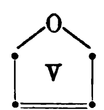
mit dem Ersatz von X durch Alkyle zunimmt. *Michael*, J. pr. [2] 46, 416 bestreitet dies. Seine Einwände sind, da er sich auf ungenaue Zitate stützt, nicht stichhaltig, was durch Versuche von *Reebe* (B. XXVI, 1452) bewiesen wird.

In Bezug anf die Leichtigkeit mit der der Ringschluss erfolgt, zeigt Lävulinsäure selbst die relativ geringste Befähigung, α-Mono- und Dimethyllävulinsäure eine grössere und α-Aethyllävulinsäure die grösste Neigung zur Abspaltung von Wasser.

Ringschlüsse: A. 165, 274; 216, 51; 219, 1; 229, 249. — B. XVII, 59; XXIII, 1504. — Soc. 39, 336. —

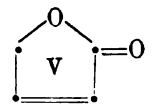
III. Derivate des 1,4-Oxy-2-butens.

a) Dihydrofurfuran.



C. r. 110, 462.

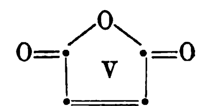
b) Laktone der ungesättigten Säuren.



Dieses System ist vermutlich in der Akonsäure und Terebilensäure enthalten.

A. Spl. 1, 347; 171, 158; 216, 92; 219, 1; 220, 265; 226, 363. — J. 1873, 584.

c) Anhydride der Säuren der Maleïnsäurereihe.



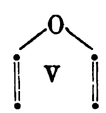
Theoretisches: *Bischoff*, B. XXIII, 620, erklärt den Zerfall der disubstituierten Maleïnsäuren durch die Annäherung der Carboxyle und die in Folge dessen eintretenden Kollisionen; vgl. u. das Kapitel «Zerfall und Abspaltungen». *Anschütz*, A. 259, 145: Einwände und *Bischoff*, B. XXIII, 3419: Entgegnung. —

Ringschlüsse: A. Spl. 1, 368; 188, 59, 87; 239, 277; 258, 85; 267, 188; 268, 255. —

B. X, 1884; XII, 2281; XIII, 736, 1539, 1542, 1844; XIV, 2791; XXIII, 3422; XXIV, 1347.

J. 1873, 583. — J. pr. [2] 46, 303. — J. r. G. XXII, 312; XXIII, 434. — M. III, 609. Soc. 53, 703. —

IV. Derivate des 1,4-Oxy-1,3-Butadiens.



Nomenklatur: Furfuranderivate.

Theoretisches: *Ladenburg*, Handwörterbuch IV, 206. *Bamberger*, s. o. p. 130. *Ciamician* und *Angeli*, B. XXIV, 1350. — Vgl. *Fittig*, B. XVIII, 2526, 3410.

Ringschlüsse: Zusammenstellungen: *Paal*, Habilitationsschrift, Würzburg, 1890. — *Ladenburg*, Handwörterbuch IV, 203. — *Seelig*, 1892, 828.

A. 3, 141; 35, 301; 54, 52; 74, 278; 85, 59, 100; 86, 66; 87, 238; 130, 325; 165, 253; 172, 239; 193, 184; 201, 141; 246, 14. —

A. ch. 9, 365. —

B. VIII, 952; IX, 1198; X, 936; XI, 842, 1840; XII, 1081; XIII, 1969; XVII, 59, 913, 2756, 2863; XIX, 1271; XX, 1076; 1085; XXI, 1485, 2932, 3054; XXII, 146, 1201; XXVI,. 755, 1447. —

Chem. N. 26, 231, 247, 293; 60, 302. — G. VIII, 297; XXIII, [1] 464; [2] 307. — J. pr. [2] 25, 41. — Soc. 33, 425; 57, 662. — Z. 1866, 246.

5. r

Nomenklatur: Aethylenäthylidenoxyd; Chloralide; Carbonate der Glycole.

Theoretisches: Der Ringschluss scheint in den meisten Fällen sehr leicht zu erfolgen, z. B. (*Wallach* J. pr. [2] 25, 265):

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH—O—COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH—O—COOC_2H_5 \end{array} =$$

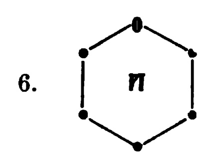
$$= CO_2 + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\!\!>O + \begin{array}{l} C_6H_5—CH—O \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5—CH—O \end{array}\!\!>CO$$

Ringschlüsse: Zusammenstellung der Chloralide: *Ladenburg*, Handwörterbuch II, 645.

A. 61, 101; 105, 293; 120, 238; 193, 35, 40, 46, 52; 226, 81; 253, 123. —

B. VIII, 1433, 1580; IX, 542; XV, 600; XVII, 3016; XX, 1214; XXIV, 3545. —

Bl. 48, 344, 716. — J. pr. [2] 7, 239; 1398, 25, 263. — M. IX, 46. —

6. 

Nomenklatur: 1,5-Oxypentan, Anhydride der δ-Glycole, Pyrone, Chelidonsäurederivate, δ-Laktone, Glutarsäureanhydride, Cumalinderivate. — Vgl. *Ladenburg*, Handwörterbuch X, 70.

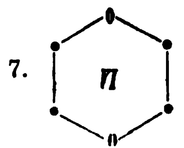
Theoretisches: *Wislicenus* s. o. p. 71. — *Auwers* und *V. Meyer*, B. XXIII, 102. —

Ringschlüsse: Zusammenstellungen: *Ladenburg*, Handwörterbuch, VII, 115; X, 70 (Pyrone.) *Seelig*, 1892, 817, 823.

A. 216, 133, 189; 218, 150; 222, 1; 237, 268; 257, 254; 259, 190; 262, 93; 264, 265; 272; 266, 345; 268, 116; 273, 170. — A. ch. [6] 24, 110. —

B. XVII, 937, 2384; XVIII, 219, 2584, 3283; XIX, 21, 2558; XXII, 1419, 1570; XXIII, 17, 305. 3179, 37, 26, 3737; XXIV, 117, 1926; 1933, 3600; XXV, 345; XXVI, 2575. —

G. XXI, 283, 300. — J. pr. [2] 19, 177; 27, 257; 29, 57. — J. r. G. IX, 283. — M. V, 339; XIII, 840. — Soc. 63, 124.

7. 

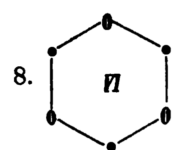
Nomenklatur: Diäthylenoxyd; Glycolide; Diglycolsäureanhydrid.

Theoretisches: *Wislicenus* s. o. p. 75. — *Bischoff* und *Walden* (B. XXVI, 265) erklären die Anomalie bei der Glycolidbildung der α-Oxyisobuttersäure durch die dynamische Hypothese: Kollision der Methylgruppen.

Ringschlüsse: Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 815.

A. 87, 43; 53, 116; 70, 243; 167, 318; 264, 258; 273, 64, 101. —

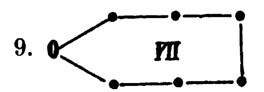
A. ch. [3] 67, 288; 69, 323. — B. XXII, 1211; XXV, 3511, XXVI, 262. —

8. 

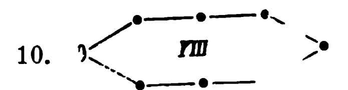
Nomenklatur: Trioxymethylen. (Cyamelid? R. VIII. 199.)

Theoretisches: *van't Hoff*, Ansichten, I, 110.

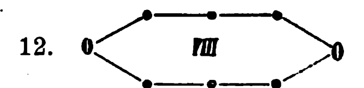
Ringschlüsse: A. 111, 242; 138, 43. — G. XVI, 430. — J. 1861, 444; 1865, 619; 1877, 518. —

9. 

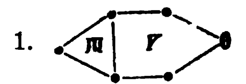
Anhydrid der Carboxylcornicularsäure (?). A. 219, 19.

10. 

Ringschlüsse: A. 185, 139. — J. pr. [2] 41, 57. Vgl. *Volhard's* stereochemische Betrachtung über das Zustandekommen dieses Ringes. A. 267, 80.

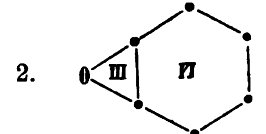
11. 

Ringschluss: A. ch. [3] 67, 296 (Bernsteinsäureäthylenester).

12. 

Ringschluss: A. 264, 237 (Lactid der β-Hydroxylävulinsäure).

II. Dicyclische Systeme.

1. 

Nomenklatur: Anhydrid der Trimethylendicarbonsäure.
Ringschlüsse: B. XVII, 1187; XXI, 2643; XXIII, 705, 2583.

2. 

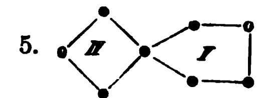
Nomenklatur: Anhydrid des aus Acetylaceton enthaltenen vierwertigen Alkohols $C_{10}H_{20}O_4$. Bl. 48, 81.

3. 

Nomenklatur: α-Dypnopinakolin.
Ringschluss: B. XXV, R. 423.

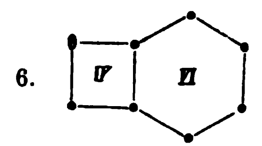
4.

Nomenklatur: o-Tetrylendicarbonsäureanhydrid.
Ringschluss: J. r. G. XXII, 282. — Soc. 51, 22.

5. 

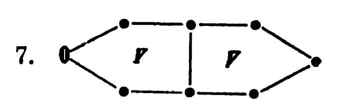
Nomenklatur: Anhydro-Pentamethylol-Hydroxyvaleriansäurelacton.

Ringschluss: A. 276, 74.

6. 

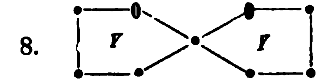
Dieses, früher dem Salicylid zuerteilte System scheint nicht existenzfähig. Vgl. A. 273, 80.

---

7. 

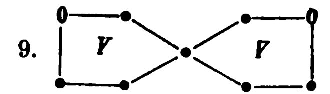
Nomenklatur: Pentamethylendicarbonsäureanhydrid.

Ringschluss: B. XVIII, 3264; Soc. 51, 247.

8. 

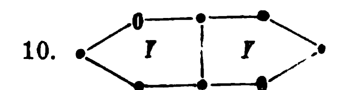
Nomenklatur: Oxeton.

Ringschlüsse: A. 256, 60; 267, 191.

9. 

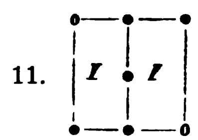
Nomenklatur: Nonodilakton.

Ringschlüsse: A. 216, 68; 253, 233.

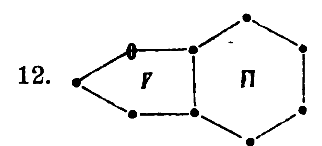
10. 

Nomenklatur: Dilakton der Metazucker-, Dibenzoylbernsteinsäure.

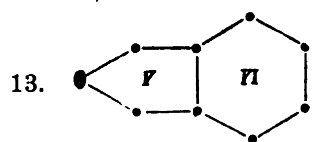
Ringschlüsse: A. 149, 238; 219, 6. — B. XVII, 59, 2803. XVIII, 3411; XX, 339.



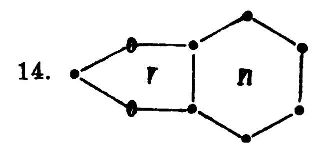
Nomenklatur: Dilakton der Dioxylglutarsäure.
Ringschlüsse: B. XXIV, 4010; XXV, 3246.



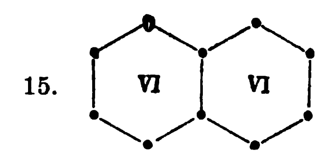
Nomenklatur: Cumaron.
Ringschlüsse: A. 216, 168; 269, 1. — B. XVII, 2134, 3000; XIX, 1292, 2928; XX, 1333; XXVI, 348; [R] 678. — J. pr. [2] 45, 67. — J. r. G. XXV, 124.



Nomenklatur: Phtalsäureanhydrid, Phtalid; Phtaleïne; o-Xylylenglycolanhydrid.
Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch, IX, 130, 157.
A. 41, 110; 149, 18; 160, 64; 166, 340; 202, 36, 153, 219; 208, 223; 222, 276; 227, 185; 238, 321, 350; 243, 264; 258, 202, 211, 219; A. ch. [6] 1, 523. — B. IV, 658; IX, 1230; X, 547, 1180, 1445, 2199, 2205; XI, 237, 1010; XII, 646; XIII, 1608; XIV, 1859, 1865; XV, 1127; XVI, 2360; XVII, 283, 387, 1176, 1482, 2265, 2490, 2598; XVIII, 345, 1499, 2747, 2880; XIX, 411, 1166, 2105, 2879; XXI, 2005. — C. r. 84, 1452. — J. 1863, 393. — Soc. 49, 528. — Z. 1863, 257.



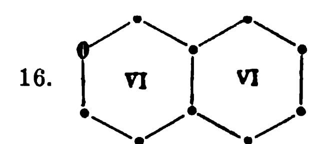
Nomenklatur: Piperonylderivate. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch, VIII, 638, IX, 27. Vgl. M. X, 789. Bl. [3] 3, 861.

15. 

Nomenklatur: Cumarinderivate.

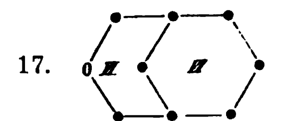
Theoretisches: *Wislicenus*, 1887, 49: Ringschliessung und Sprengung hängt mit der centrisch-symmetrischen Lage (OH und COOH in cis-Stellung) zusammen.

Ringschlüsse: A. Spl. 5, 103; 147, 230; 153, 360; 226, 351; 261, 167. — B. VIII, 1599; X 287; XVII, 929; XXIV, 2585, 4102; XXVI, 2906. — C. r. 116, 722. — Jb. 1891, 407. — Soc. 365. — Z. 1868, 595. — Zb. 1893 [2] 54.

16. 

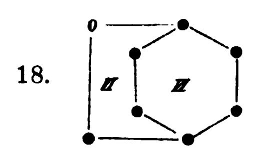
Nomenklatur: Isobenzalphtalid; Dehydroisocumarincarbonsäure.

Ringschlüsse: A. 233, 3166. — B. XVIII, 2445, 2448, 3470; XXIII, 3166; XXV, 1138; XXVI. 223, 420; 1841.

17. 

Nomenklatur: Hexahydroisophtalsäureanhydrid.

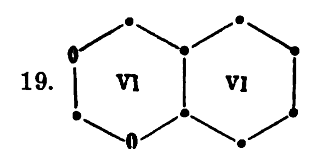
Ringschlüsse: A. 276, 265. — Soc. 59, 812.

18. 

Nomenklatur: Aurine; Pittakal, Eupittonsäure. Vgl. die Bemerkung auf Seite 639.

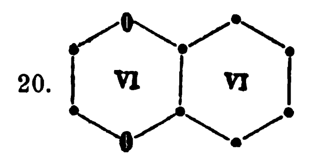
Ringschlüsse: A. 119, 169; 166, 179; 179, 184; 194, 109, 122; 202, 79. — B. IX, 334; XI, 391, 1104, 1455, 2085; XII, 1371, 2261. — Jahresb. von Berzelius 14, 385; 15, 423. — Z. 1866, 563,

19.



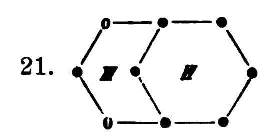
Nomenklatur:
Salicylsäureäthylidenesten.
Ringschlüsse:
A. 193, 41. Vgl. *Seelig,* 1892, 827.

20.



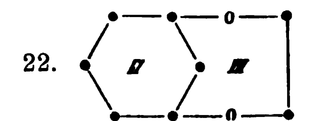
Nomenklatur:
Aethylenprotocatachusäure.
Ringschluss:
A. 168, 99.

21.



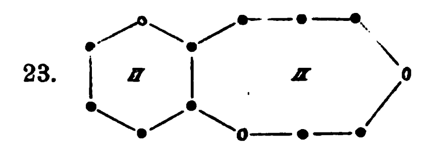
Nomenklatur:
Resorcin-, Orcincarbonate.
Ringschlüsse:
B. XIII, 697; XIV, 1753.

22.



Ringschluss:
Bl. [3] 3, 861.
Resorcinglyoxylsäureanhydrid.

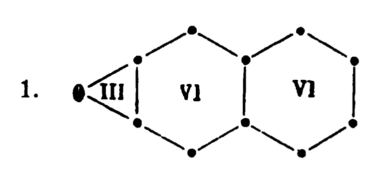
23.



o-Cumaroxyessigsäureesoanhydrid. B. XVII, 3003.

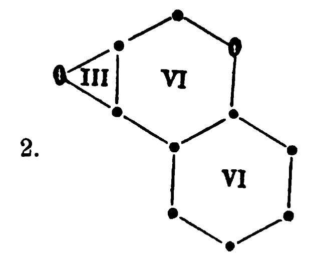
III. Tricyclische Systeme.

1.

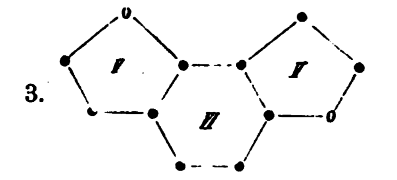


Tetrahydronaphtylenoxyd.
B. XXVI, 1835.

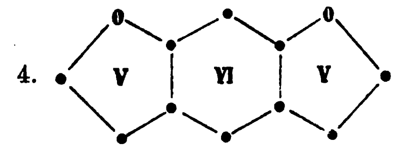
2.



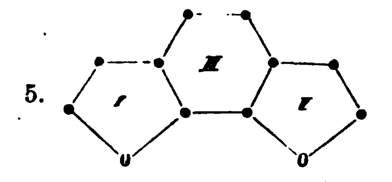
Oxycumarin. B. XVIII, 1187.

3. 

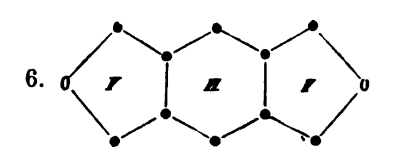
Benzo-m-difurfuran. B. XIX, 2931. — J. pr. [2] 45, 75.

4. 

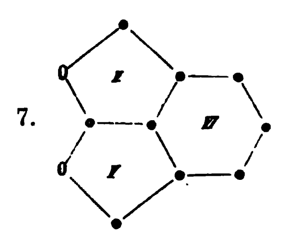
m-Benzo-α-difurfuran. B. XIX, 2931.

5. 

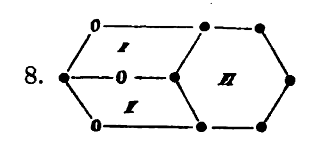
o-Benzodifurfuran. B. XX, 1337.

6. 

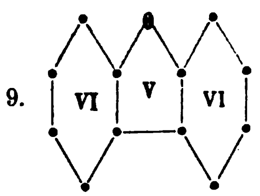
Uvinsäure. A. 258, 282. — B. XX, 1084.

7. 

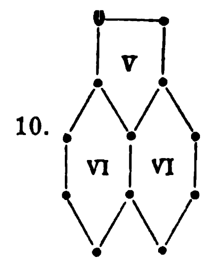
Dilakton der Benzaldehyddicarbonsäure. B. XXVI, 1798.

8. 

Pyrrogallolkohlensäureäthyläther. B. XIII, 698.

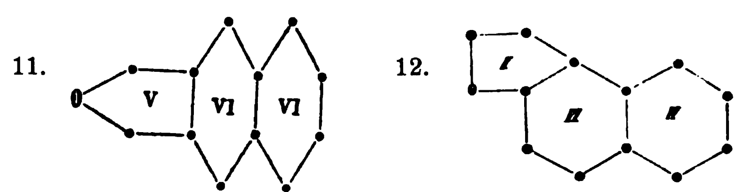
9. 

Diphenylenoxyd. A. 138, 376; 157, 211; 174, 190; 264, 189. — B. VII, 398; XV, 1120; XVIII, 1720; XXV, 2746. — Jb. 1891, 419. — J. pr. [2] 25, 45.

10. 

Naphtolakton. B. XIX, 1131. — J. pr. [2] 38, 139, 241.

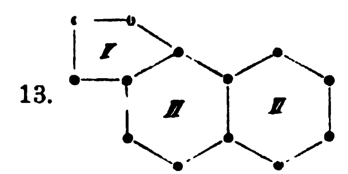
11. 12.



Tetrahydronaphtalindicarbonsäure-anhydrid. B. XVII, 448.

β-Naphtofurfuran. B. XIX, 1303.

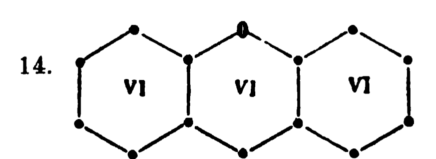
13.



α-Naphtofurfuran. B. XIX, 1303.

Kombinationen des fünfgliedrigen O-Ringes mit drei und vier sechsgliedrigen Ringen sind vielleicht in den als α- und β-Phenylen-α-Naphtylenoxyd (A. 209, 141), und in den α- und β-Dinaphtylenoxyden enthalten. A. 209, 134. — B. XIV, 200; XV, 1121; J. r. G. XIV, 132.

14.

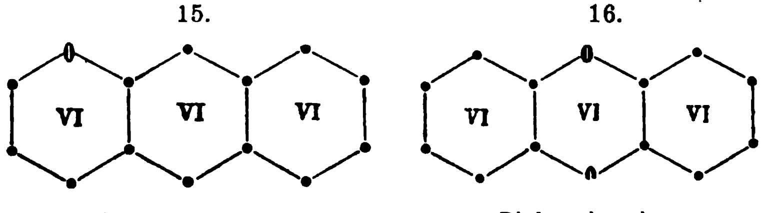


o-Methylendiphenylenoxyd; Pyronine, Xanthon.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch, VIII, 537.

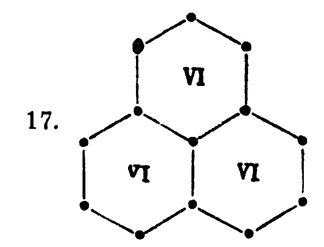
A. 115, 197; 237, 264; 254, 266; 257, 87. — B. XI, 392; XIV, 191; XV, 1124; XVI, 339, 862; XVIII, 1983; XIX, 2607, 3318; XXI, 503; XXII, 1405; XXIV, 967, 1412, 1894, 3980; XXV, 1745, 3588, 3643; XXVI, 73. — Jb. 1891, 446, 492. — J. pr. [2] 28, 273; 31, 478; 48, 389. — M. III, 260. — Zb. 1891, II, 61.

15. 16.

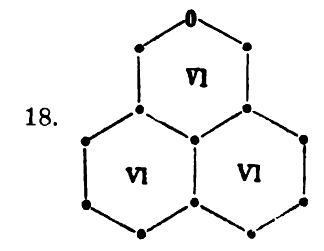


β-Naphtofurfuran. B. XIX, 1304.

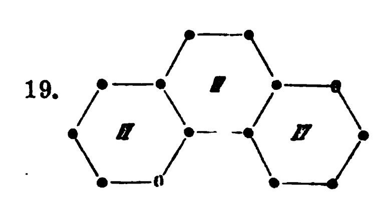
Diphenylenäther. B. XXIII, 616; XXVI, 1142.

17. 

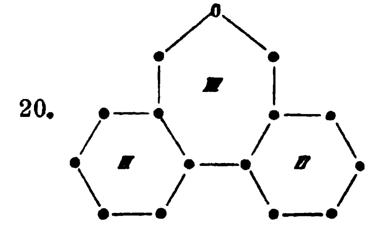
α-Naphtofurfuran: B. XIX. 1304.

18. 

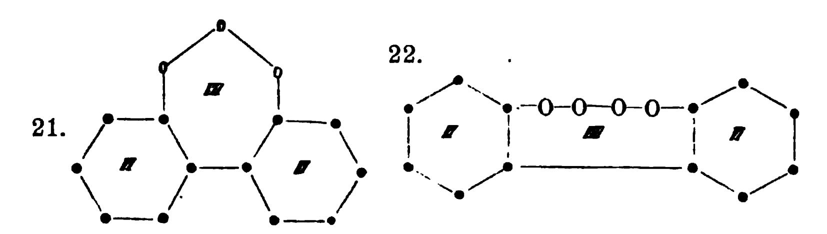
Naphtalsäureanhydrid. A. 172, 266; 240, 180; 276, 13. — B. XXV, 653. — Zb. 1893, I, 572.

19. 

Dicumarin. B. XX, 1329.

20. 

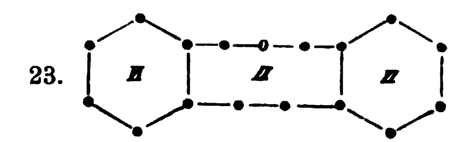
Diphensäureanhydrid. B. X, 1884; XIII, 1302; XX, 845. — G. XXIII [1] 23.

21. 

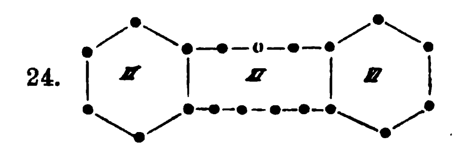
Chem. N. 68, 154, 166, 203.

22.

Chem. N. 68, 166.

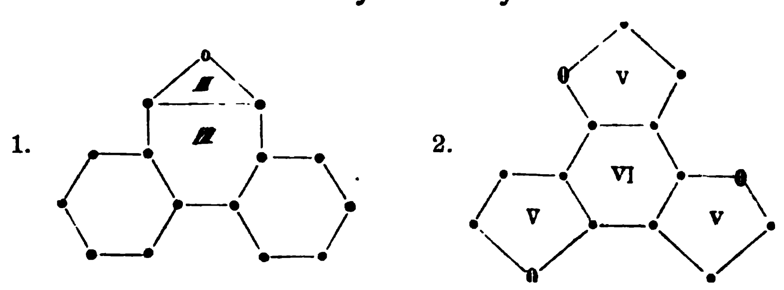
23. 

Inneres Anhydrid der Desoxybenzoïn-o-dicarbonsäure. B. XXIV, 2824.



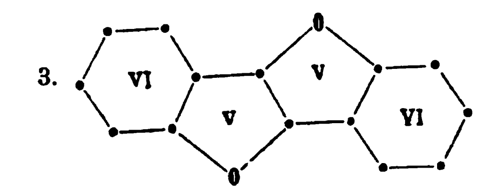
Anhydrid der o-Aethylendibenzoylcarbonsäure. B. X, 2207. — Konstitution unsicher: B. XVIII, 3116.

IV. Tetracyclische Systeme.

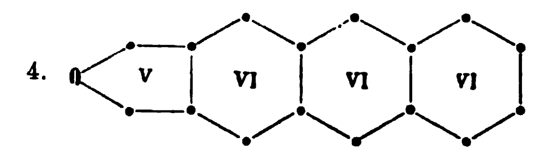


1. Dehydrodiacetonphenanthrenchinon. B. XVII, 2827. Chem. N. 68, 183.

2. Benzotrifurfuran. B. XIX, 2934.

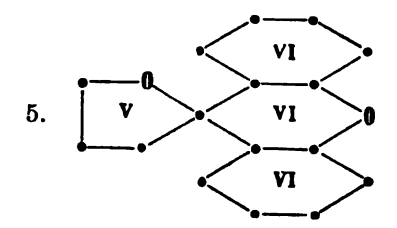


Di-oxyhydrobenzoïndiesoanhydrid. B. XXIV, 3169.



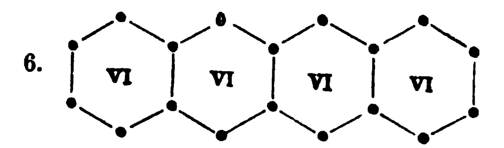
Anthrachinon-2,3-dicarbonsäureanhydrid. B. XX, 1363.

5.



Rhodamin S: Patente, Sch. J. No. 332. Jb. 1891, 456.

6.

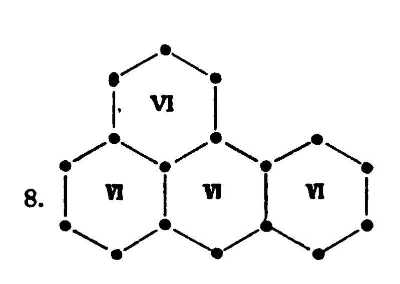


β-Phenylennaphtylenketonoxyd. B. XIX, 2612.

7.

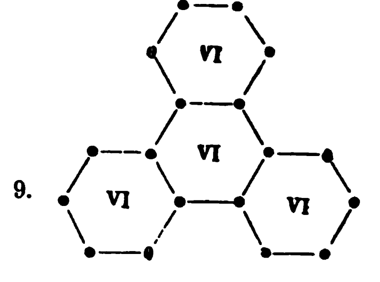
α-Phenylennaphtylenketonoxyd. B. XIX, 2612. Konstitution unsicher.

8.



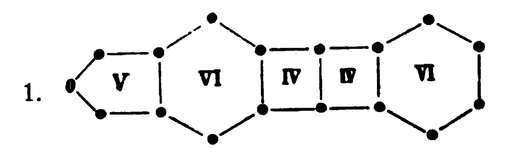
Styrogallol. Patente, Sch. J. No. 239. B. XX, 2588, 3143.

9.

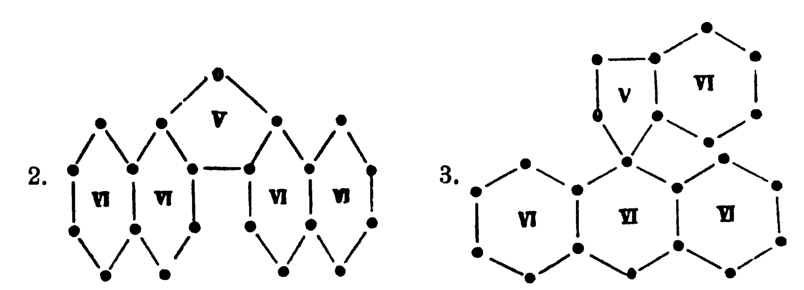


Tricumarin. B. XX, 1331.

V. Pentacyclische Systeme.



Anthraceno-dicarbonsäureanhydrid. J. pr. [2] 41, 11.



α-Dinaphtylenoxyd. A. 209, 134. — B. XV, 1121.

Resorcinphtaleïn. Fluoresceïn etc.

Die Ringschliessung zum sechsgliedrigen O-Ring scheint mit der Einführung von Halogenen in den Benzolring erschwert zu werden, da die Hydrate des Di- und Tetrachlorfluoresceïns beständiger sind.

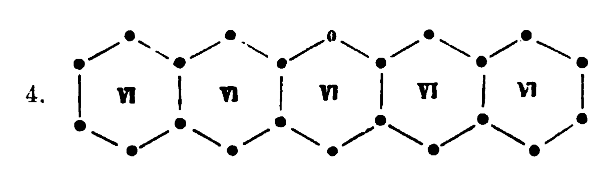
Theoretisches: Jahrbuch der Chemie, 1892, 460, ferner: B. XXVI, 2238, 2258.

Ringschlüsse: Zusammenstellung: *Ladenburg*, Handwörterbuch IX, 142. — *Schulz*, Chemie des Steinkohlentheers, II. Aufl., Kap. 36, 522—571.

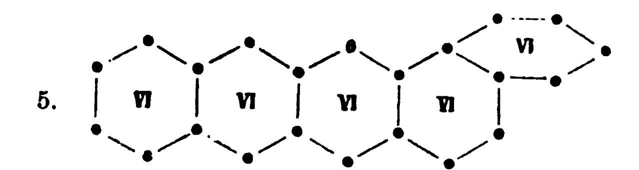
A. 183, 1; 202, 36, 153; 209, 249; 212, 340, 347.

B. IV, 555, 650, 661; VII, 1743; VIII, 62, 146; XIV, 1326; XVII, 671; XVIII, R. 626; XXI, 3376; XXII, 2196, 3037; XXIV, 1412, 2600; XXV, 1382.

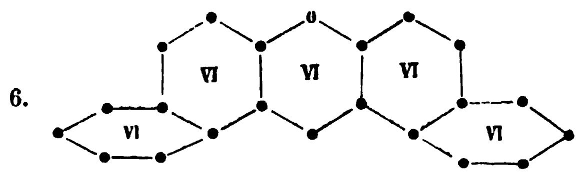
Jb. 1891. 453. -- Sch. J. No. 316.



α-Dinaphtoxanthon. B. XIII, 696; XIX, 2266; XXV, 1641.

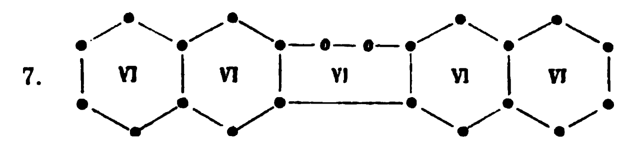
5. 

α-Dinaphtylenketonoxyd. B. XIII, 702; XIX, 2266.

6. 

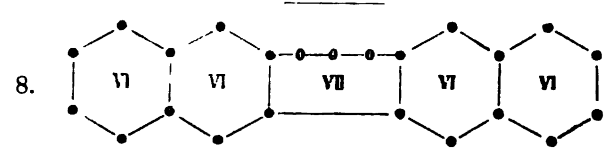
β-Dinaphtyloxyd. A. 237, 267.

Andere pentacyclische zwei O-Ringe enthaltende sechsgliedrige Kombinationen s. B. XXV, 1656. XXVI, 75, 81.

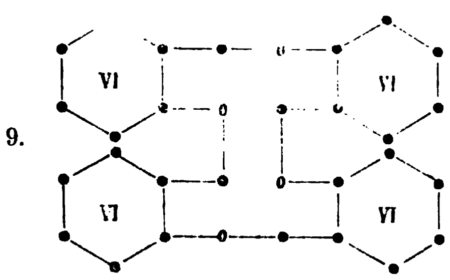
7. 

Chem. N. 68, 154, 155, 203.

---

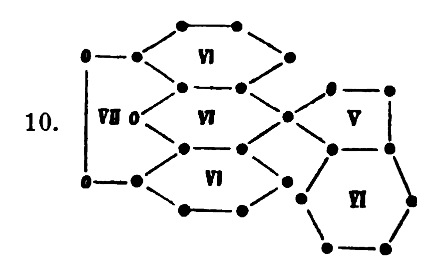
8. 

Chem. N. 68, 154.

9. 

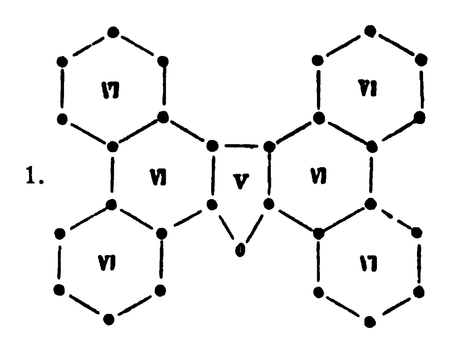
Diese Kombination ist sehr wahrscheinlich in dem sog. Salicylid enthalten. B. XXV, 3511.

VI. Hexacyclische Systeme.

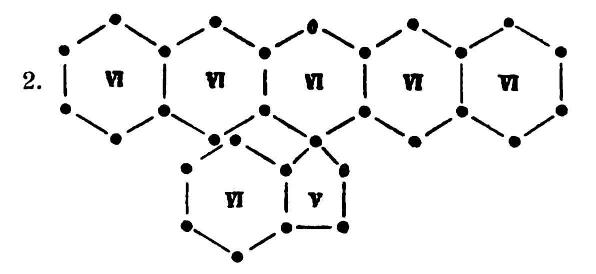


Galleïn: A. 209, 249. — Sch. J. No. 335.

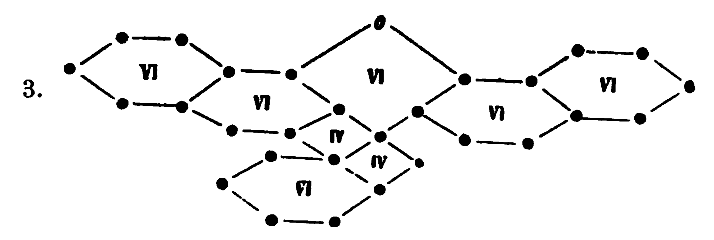
VII. Heptacyclische Systeme.



Soc. 63, 772.



β-Naphtofluoran. B. XXVI, 205.

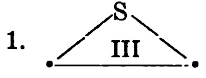
3. 

a-Naphtylfluoran (?). B. XXVI, 207.

E. Organische heterocyclische Systeme, welche Schwefel als Ringglied enthalten.

I. Monocyclische Systeme.

Aus dem Umstand, dass Aethylensulfid nur in polymerer Form erhalten werden kann, während Aethylenoxyd beständig ist, sowie daraus, dass im Thiophen ein Schwefelatom zwei CH-Gruppen des Benzols vertritt, müsste nach *V. Meyer* (B. XXIII, 617) geschlossen werden, dass die Dimensionen des Schwefelatoms oder seiner Wirkungssphäre erheblich grösser seien, als die des Sauerstoffatoms, bei welchem sie von derselben Ordnung sind, wie die eines Kohlenstoffatoms. — Früher schon hatte sich *Wunderlich* (1886, pag. 29) mit ähnlichen Ueberlegungen beschäftigt. Zur Charakteristik seiner Ansicht sei folgende Stelle zitiert: Gesetzt für den Schwefel wäre das Resultat erhalten worden, dass das Atom S aus zwei Massengruppen s bestehe, wovon jede vier gleiche Bindestellen und die am Kohlenstoffatom nachgewiesenen Symmetrieverhältnisse (s. o. p. 57) besitze, so tritt der zweiwertige Schwefel mit parallelen Flächen in den Ring ein. Seine Atome, so lange man von den Entfernungen absieht, zählen nur insoweit mit, als die resultierende Abweichung von den zur Schliessung des Ringes zu erzielenden 360° auf die Anzahl der verschiedenen Bindestellen zu verteilen ist.

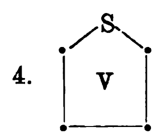
1. 

Propylensulfid etc. A. 124, 110; 126, 296; 128, 220. — Bl. [3] 7, 13. — G. XVI, 426; XXI, 195.



Tricarboniumdisulfid. B. XXVI, 2968.

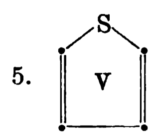
Duplosulfaceton. B. XX, 375; XXI, 352; XXII, 1036. — Z. 1869, 224.



Sulfosuccinyl. B. II, 520.

Während Bernsteinsäure im freien Zustand existiert, geht die Thiosäure beim Ansäuern der Salze sofort in Anhydrid über:

$$\begin{array}{l} H_2C—CO·SH \\ | \\ H_2C—CO·SH \end{array} = H_2S + \begin{array}{l} H_2C—CO \\ | \quad\quad >S \\ H_2C—CO \end{array}$$



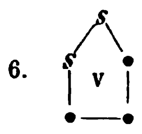
Thiophen.

Litteraturzusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch (1887), IV, 259. — *V. Meyer:* Die Thiophengruppe, 1888 (Vieweg, Braunschweig.) — *Beilstein,* Handbuch, II. Aufl. 1888, III. 448. — *Paal,* Habilitationsschrift 1890 (Würzburg). — *Seelig,* 1892, 797.

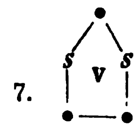
Theoretisches: *Wunderlich,* 1886, 29. — *V. Meyer,* B. XXIII, 618. — *Ciamician* und *Angeli,* B. XXIV, 1350 (Stereoformel).

Ringschlüsse bis 1888, s. die zitierte Monographie von *V. Meyer.* Ferner: B. XXI, 1836, 3058, 3457; XXII, 2838; XXIII, 1495, 2473; XXIV, 3311; XXV, 602, 1312.

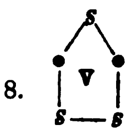
Die Ketocarbonsäuren scheinen sich mit steigendem Molekulargewicht immer weniger zu Thiophensynthesen zu eignen (B. XXIII, 1496).



Trimethylendisulfid (möglicherweise bimer). B. XXIII, 1084.

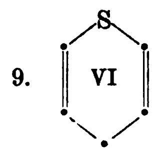
7. 

Aethylidenäthylendisulfid. Ketomethenäthendisulfid. A. 126, 269; 262. 63, 80. — B. XX, 1476; XXI, 1475; XXVI, 1126 ff.

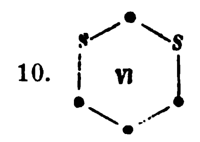
8. 

B. IX, 1265; XXII, 2201.

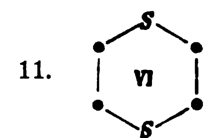
---

9. 

Penthiophen. B. XIX, 3270.

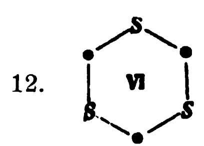
10. 

1,3-Tetramethylendisulfon. B. XXVI, 1127.

11. 

Diäthylensulfid, Biophen.

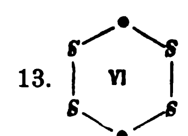
A. 124, 110; 125, 123; 126, 230, 280; 128, 220, 261, 45. — B. XIX, 696, 2658, 3263. — Chem. N. 62, 216. — J. pr. [2], 36, 432. — Soc. 49, 233.

12. 

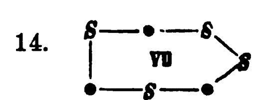
Trithiomethylen.

Theoretisches über die geometrische Isomerie der Derivate s. o. p. 530 u. ff.

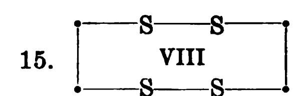
Ringschlüsse: A. 100, 306; 126, 294; 277, 344. — B. I, 176; XVI, 1035, 1878; XXII, 1035, 1038, 2593; XXIII, 67; XXIV, 1425. — Z. 1870, 314.

13. 

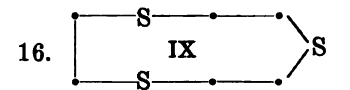
Diäthylidentetrasulfid.
B. XX, 463.

14. 

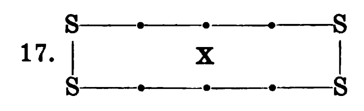
Trimethylentetrasulfid.
B. XXIII, 1871.

15. 

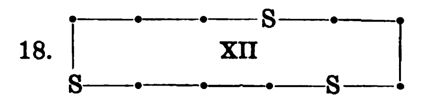
Diäthylentetrasulfid.
A. 262, 67. — B. XX, 462, 2081; XXI, 1471; XXIII, 1084; XXV, 1479.

16. 

Triäthylentrisulfid.
B. XIX, 698.

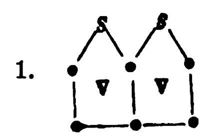
17. 

Ditrimethylentetrasulfid (?).
B. XXIII, 1084.

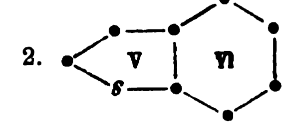
18. 

Trimethylentrisulfid.
B. XIX, 699.

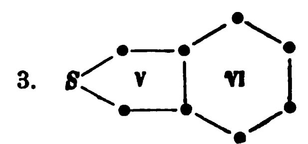
II. Dicyclische Systeme.

1. 

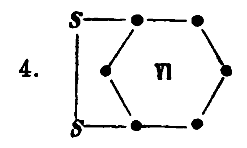
Thiophten.
B. XIX, 2445.

2. 

Thionaphten.
B. XIX, 1618; XXVI, 2809.

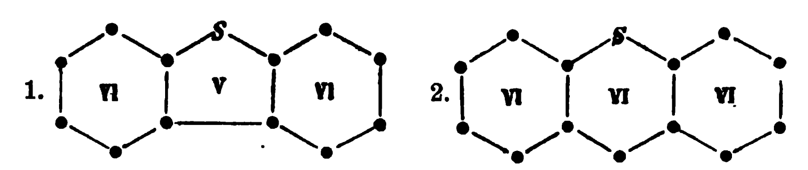
3. 

Oxylylensulfid, Thiophtalid:
A. 247, 288. — B. XVIII, 1824; XXIII, 2480.

4. 

Dithioresorcin.
Zb. 1892, I, 144.

III. Tricyclische Systeme.

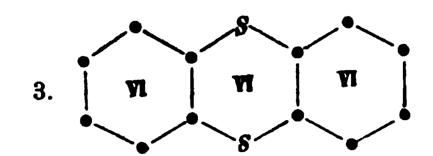


Diphenylensulfid.

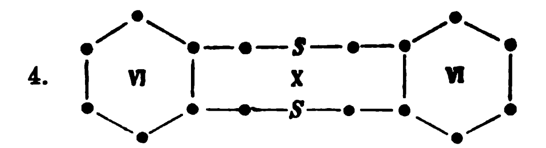
A. 156, 332; 174, 185. Vgl. Sulfon-Azurin. Sch. J. No. 182.

Thioxanthon.

A. 263, 7; B. XXIII, 2472.

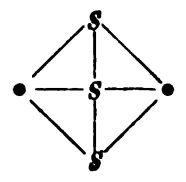


Diphenylendisulfid. A. 149, 252; 179, 178; 277, 226, 235. — A. ch. [6] 1, 530. — B. XXII, 911.



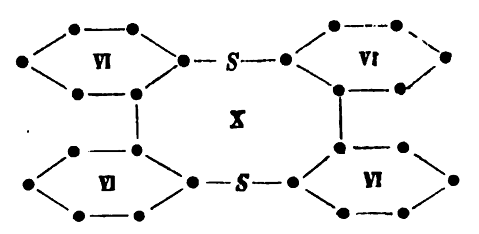
Dixylylendisulfid (?). B. XXII, 1905.

IV. Tetracyclisches System.



Aethenyltrisulfid. B. XIX. 2182.

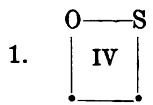
V. Pentacyclisches System.



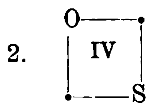
Disulfotetraphenylen. Am. 13, 270. — Zb. 1892, I, 592.

F. Organische heterocyclische Systeme, welche Sauerstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten.

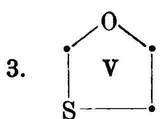
I. Monocyclische Systeme.

1. 

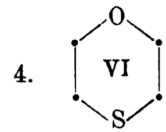
Thetin.
B. XXV, 2450. — G. XXIII [1], 500. — Zb. 1893, I, 824.

2. 

B. XIX, 1832.

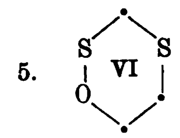
3. 

Senfölglycolid.
B. XIII, 1579.

4. 

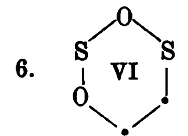
Thiodiglycolsäureanhydrid.
A. 273, 68. —
Diäthylenoxydsulfon.
B. XXVI, 1139.

5.



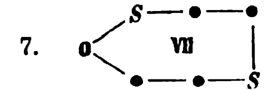
Oxäthylsulfonmethylen-
sulfinsäurelakton.
B. XXVI, 1131.

6.



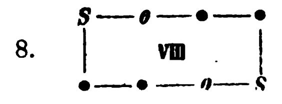
Carbylsulfat.
A. 25, 32. — P. 47, 509.

7.



Oxyäthylensulfonäthylen-
sulfinsäurelakton.
B. XXVI, 1135.

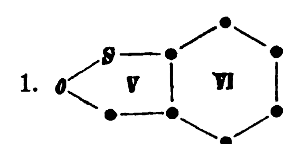
8.



Zb. 1893, I, 824.

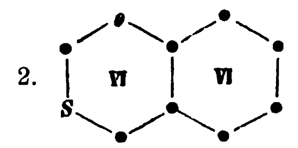
II. Dicyclische Systeme.

1.



o-Sulfobenzoësäureanhydrid.
Am. 11, 332. — B. XXII, 757.

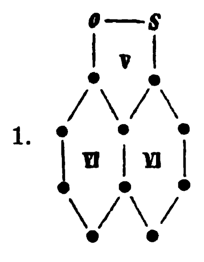
2.



Seelig, 1892, 845.

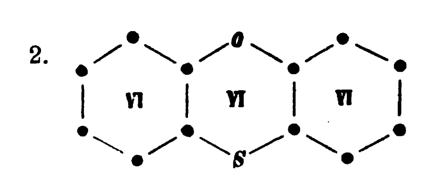
III. Tricyclische Systeme.

1.



Naphtosulfon.
A. 247, 345. — B. XX, 3162; XXIII, 3090. — Jb. 1891, 419.

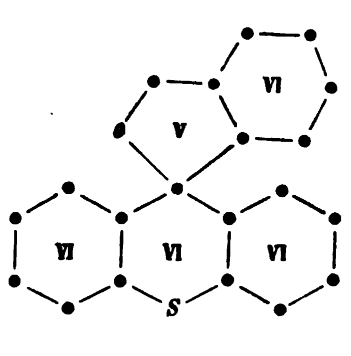
2.



B. XXIII, 2470.

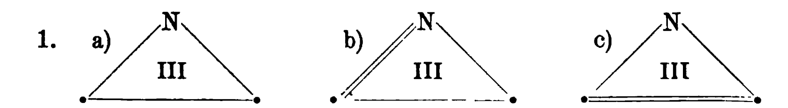
IV. Pentacyclisches System.

Ein solches ist vermutlich im Cyklamin (Sch. J. No. 334) enthalten:



G. Organische heterocyclische Systeme, welche Stickstoff als Ringglieder enthalten.

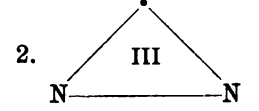
I. Monocyclische Systeme.

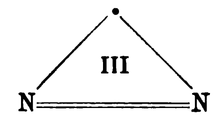
1.


Nomenklatur: a) Aethylenimid; Oxalimid; b) Aethazol (G. XX, 405).

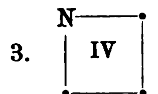
Theoretisches: Viele der früher hierher gerechneten Ringe haben sich späterhin als sechsgliedrig erwiesen, s. z. B. die Anhydride der Glykokolle, die Ketine etc. Es muss daher der dreigliedrige Ring als ein nicht «begünstigtes System» aufgefasst werden und ist in manchen Fällen der unten zitierten Reaktionen zweifelhaft, ob die Körper nicht in der bimeren Form mit sechsgliedrigem System existieren.

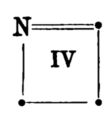
Ringschlüsse: a) A. 134, 372; 162, 164; 232, 154; 275, 6. — B. IX, 563; XIII, 1937; XV, 1047; XVI, 1073, 2815; XVII, 1616; XVIII, 1183; XIX, 3228; XXIV, 478; XV, 647. — G. XV, 555, XXII [2], 448. — H. 5, 315. — J. pr. [2], 44, 169, 545.
b) B. XVIII, 2241. — G. XX, 406. — *Pinner,* 1892, 101.
c) B. XVII, 2578 (?); XXVI, 1702, 2642.

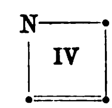
2. 

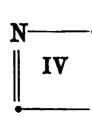


Nomenklatur: Carbizine; Diazofettkörper; Hydrazoïne.
Ringschlüsse: A. 212, 326; 252, 295; 253, 31. — B. XVII, 2846; XVIII, 1286, 1297; XIX, 2239, 2460; XX, 46; XXI, 2457, 2465; XXIV, 2352; XXVI, 841, 1717, 2131. — J. pr. [2], 38, 344, 472; 39, 110.

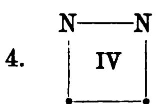
3. 



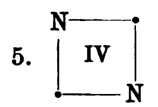


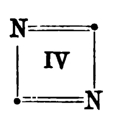


Nomenklatur: Innere Anhydride von β-Amidosäuren. (?)
Die Konstitution der wenigen hierher gehörenden Verbindungen ist noch zweifelhaft.
Ringschlüsse: B. XII, 2117; XVI, 2209, 2649; XVII, 1616; XXVI, 1764. — *Pinner,* 1892, 106.



Nomenklatur: Hydrazulmin. — Kobaltbasen (Konstitutionen alle zweifelhaft).
Ringschlüsse: B. IV, 947; VI, 335. — J. pr. [2], 41, 429; 44, 175.



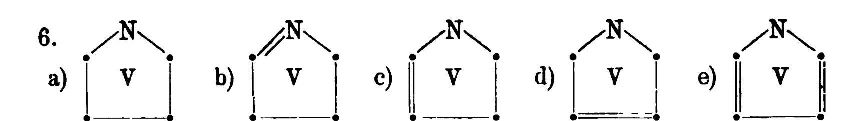


Nomenklatur: Dicyancomplex; Aethylidenharnstoff; Schiff'sche Basen. — Bl. [3] 9, 909.

Ringschlüsse: Zusammenstellung der Dicyanverbindungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch, III. 82.

A. 108, 99; 122, 22; 123, 241; 151, 186; 233, 4; 256, 247; Spl. 1. 57; 275, 23. — A. ch. [6], 26, 1. — B. VI, 1373; VII, 162; XI, 835; XIV, 1485; XVII, 105; XVIII, 2297; — G. XXIII [1], 369. — J. pr. [2], 32, 23. — J. r. G. XVII, 131. — M. X, 297; XII, 89, 92. — Soc. 49, 284. — *Pinner,* 1892, 173.

6.



Nomenklatur: a) Pyrrolidin; b) c) d) Pyrroline; e) Pyrrol.

Theoretisches: Die Verteilung der Doppelbindungen in b), c), d) ist bei manchen Derivaten noch unsicher. — Für e) siehe Formeln B. XXIV, 1351, 1761, 2124; XXVI, 1946; G. XXIII [2], 481; Zb. 1893 [2], 31. Der Ring e) muss als sehr begünstigt angesehen werden, da er bei den mannigfachsten Reaktionen zu Stande kommt.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Beilstein,* Handbuch, II. Aufl. III. 636. — *Ladenburg,* Handwörterbuch, IV, 234; X, 21. — *Paal,* Habilitationsschrift, Würzburg 1890, 132. — *Seelig,* 1892, 713. — *Pinner,* 1892, 89, 140.

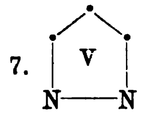
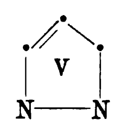
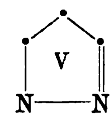
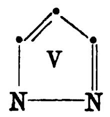
Litteratur mit Berücksichtigung der Imide zweibasischer Säuren vom Typus der Bernsteinsäure oder Maleïnsäure, von denen es noch nicht feststeht, ob sie O- oder N-Ringe enthalten.

```
C—CO              C—C=NH
|    >NH          |    >O
C—CO              C—C=O
```

A. 16, 215; 68, 27; 77, 177, 274; 87, 230; 91, 105; 96, 111; 116, 278; 148, 351; 220, 276; 232, 206; 236, 290, 317; 247, 126, 145; 251, 319; 253, 23; 254, 103, 146; 265, 168; 266, 85; 273, 374; 278, 2. — Am. 13, 351.

B. III, 517; X, 577, 1868; 1962; XII, 2344; XIII, 743; XVI, 362, 487, 1657; XVII, 1638: XVIII, 302, 369, 1040, 1559, 2082, 2254, 2592, 3210; XIX, 48, 782, 2416, 3157; XX, 442, 1486, 1657; XXI, 88, 551, 957, 958, 2936, 3018; XXII, 1858, 1860, 1930, 2365, 2884, 2964, 3086, 3338; XXIII, 708, 1474, 1546,

2931, 3623; XXIV, 1247, 3234, 3427. — XXVI, R. 411. — G. XVI, 487; XXIII [1], 171, [2], 301, 438. — J. pr. [2], 35, 293; 46, 301. — M.III, 228; IX, 295. — Z. 1867, 280. — Zb. 1887, 39, 324; 1891, I, 82.

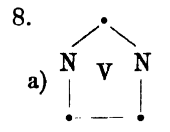
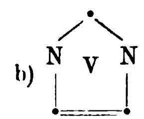
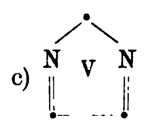
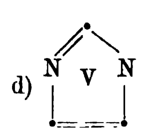
7.    

Nomenklatur: Pyrrazolidin; Pyrrazol; Oiazol; Syn-Imidozol. J. pr. [2], 38, 186. — B. XXIV, 3486; XXV, 760. — Stereoformeln: *Vaubel,* Das Stickstoffatom, Giessen 1891, p. 8.

Theoretisches: *Balbiano,* G. XXIII [1], 529.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch X, 53. — *Seelig,* 1892, 737.

A. 238, 137; 246, 321, 331; 253, 186; 261; 170; 266, 128, 333; 274, 316; 277, 378, 382. — Am. 14, 582. — B. XVI, 2597; XVIII, 932; XX, 1097, 1107, 2185, 2546, 2749, 2933; XXI, 1138, 1142, 1147, 1151, 1206, 1212, 1647, 1703, 2125; XXII, 842, 888, 1406, 2167, 2546, 3276; XXIII, 848, 1104, 1488, 3383; XXIV, 1260, 1888, 3252, 3258, 3738, 3831, 4212; XXV, 760, 776, 1306, 1506, 3143, 3442, 3452, R. 331; XXVI, 103, 257 ff., 720, 1722, 1883, 2972, R. 913. — Bl. [3], 9, 375. — G. XVII, 177; XXIII [1], 284, 309, 323, 354. — J. pr. [2], 39, 52; 46, 89; 47, 116. — M. XII, 215. — Soc. 63, 874. — Zb. 1889 [1], 579; 1890 [2], 915; 1891 [1], 272; 1893 [2], 197, 784.

8. a)  b)  c)  d) 

Nomenklatur: Miazol, Amphi-Imidazol (J. pr. [2] 38, 186; B. XXIV, 3486). — Glyoxaline; Harnstoffderivate (Bl. [3], 9, 912).

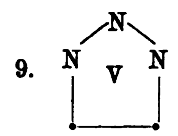
Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch IV, 511 (Glyoxaline). — *Seelig,* 1892, 747 (Harnstoffe), 750 (Glyoxaline).

a) A. 164, 264; 166, 383; 168, 133; 169, 125; 215, 353; 229, 11, 16; 232, 222; 239, 188; 249, 306; 254, 257. — A. ch. [5], 11, 373, 380, 389, 400. — B. III, 764; V, 242; VI, 1113; VIII, 612, 1264; X, 1748, 1853, 2049; XI, 1128; XIII, 1422; XIV, 2183; XV, 1493, 2703; XVI, 742; XX, 784, 1732, 2350 ff., 2854; XXI,

973, 1415, 2332 ff.; XXII, 2301, 2321; XXIV, 2191 ff., 3279, 4150, 4152; XXV, 2135, 2289, R. 327; XXVI, 2551. — Bl. 18, 97; 39, 539; 40, 307; 42, 265. — C. r. 103, 211; 104, 1290; 117, 629. — J. 1861, 530; 1880, 420. — J. pr. [2], 17, 477; 32, 20. — M. V, 277, 777; VI, 840. — Z. 1861, 529; 1869, 270. — Zb. 1890 I, 118; II, 337, 1891 I, 30; 1892 I, 140.

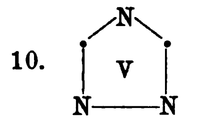
b) A. 54, 364; 88, 127; 211, 227. — B. XVIII, 3085.

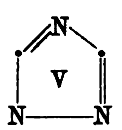
c) und d) Unsicherheit der Konstitutionen. B. XXV, 278; vgl. übrigens B. XXVI, 974. — A. 54, 368; 93, 329; 107, 204; 151, 135; 184, 200; 214, 296, 325; 273, 339. — B. IX, 1543; X, 70, 1365; XIII, 708; XV, 1493, 1495, 2706; XVI, 488, 542, 543; XVII, 129; XXI, 2195; XXII, 569, 1354, 2107; XXV, 2354; XXVI, 974, 2204. — G. XXIII [1], 464. — J. r. G. VII, 254. — Soc. 49, 464 ff.; 51, 558.



Nomenklatur: Osotriazole, Triazon, B. XXI, 2806.

Ringschlüsse: A. 262, 267, 321. — B. XXI, 183, 2760, 2806; XXVI, 1765, 2783. — J. pr. [2], 48, 94.



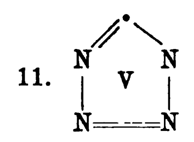


Nomenklatur: a) Urazol; b) Triazol.

Theoretisches: *Widman*, B. XXVI, 2618.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg*, Handwörterbuch V, 238 (Triazole). — *Seelig*, 1892, 786.

B. XVIII, 1545; XIX, 2599, 2603; XX, 2360; XXI, 1220, 3063; XXII, 796, 1749, 3114; XXIII, 1810, 3785; XXV, 174, 183, 225, 743; XXVI, 2128, 2392, 2598, 2612, R. 816. — Soc. 53, 554. — Zb. 1889 II, 589; 1890 II, 951; 1891 II, 21, 157.



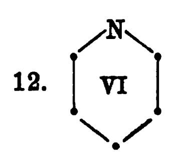
Nomenklatur: Tetrazole.

Theoretisches: *Bamberger* und *Widman*, B. XXVI, 2618. — *de Gruyter*, B. XXVI, 2392.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch V, 239. — *Seelig,* 1891, 786, 787.

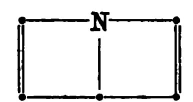
A. 263, 78; 273, 144. — B. XVIII, 1549, 2907, 2911; XXV, 1411. — G. XXIII [2], 104.

---

12. 

Nomenklatur: Piperidin, hydrierte Pyridine, Pyridin.

Theoretisches: Die Frage, ob im Piperidin die relative Lage des mit dem Stickstoff verbundenen Radikales Veranlassung zur Stereoisomerie bieten könne, ist oben (p. 408) behandelt. Die Verteilung der doppelten Bindungen in den ungesättigten Piperidinen ist noch nicht völlig sicher aufgeklärt. Obwohl das Pyridin von vielen Chemikern als aus zwei konjugierten viergliedrigen Ringen bestehend aufgefasst wird:



soll es, da es jedenfalls auch einen sechsgliedrigen Ring einschliesst, hier mitbehandelt werden. — Die dem Benzolschema *Kekulé's* entsprechende Formel ist 1867 oder 1868 von *Körner* (Ber. der Akad. zu Palermo) aufgestellt worden. — **Stereoformeln:** *Vaubel,* Das Stickstoffatom (Giessen 1891, p. 7).

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch IX, 444. — *Metzger,* Pyridin, Chinolin und deren Derivate. Braunschweig, Vieweg 1885. — *Calm-Buchka,* Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Braunschweig, Vieweg, 1889, 1891. Vgl. ferner: *Königs,* Habilitationsschrift, München. — *Pictet,* Die Alkaloide. Berlin, Springer 1891. — *Seelig,* 1892, 661.

a) **Gesättigter Ring** inclusive Glutarsäureimide und Anhydride der δ-Amidosäuren.

A. 178, 305, 326; 179, 251; 189, 214; 191, 122; 247, 53; 266, 357; 273, 207. — B. XVIII, 2598, 3101; XIX, 2655, 2694; XX, 2445, 2655; XXI, 2241, 2718; XXII, 2970; XXIII, 1767, 3694 ff.; XXIV, 2445, 3431; XXV, 421, 2782; XXVI, 440, 2573. — Chem. N. 67, 36. — G. XII, 281. — *Pinner,* 1892, 49.

b) Einfach ungesättigter Ring, z. B. Triacetonin (?).

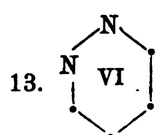
B. XVI, 1604; XVII, 1789; XXIII, 3764; XXV, 2192, 2782; XXVI, R. 450.

c) Zweifach ungesättigter Ring, z. B. Dehydrotriacetonamin (?), Dihydropiperidine.

A. 174, 166; 183, 276; 215, 8; 225, 123; 226, 314; 231, 1, 47, 56, 257; 246, 34, 38, 267; 262, 95; 274, 276. — B. XVI, 1946; XVIII, 682, 2580; XIX, 24, 2197; XX, 155, 2756; XXI, 1782; XXIII, 1337, 3734; XXIV, 1663. — G. XIV, 342; XXIII, 1, 360. — M. V, 383; VI, 285.

d) Dreifach ungesättigter Ring: Pyridin.

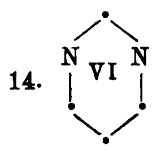
A. 137, 365; 208, 140; 213, 37; 215, 1; 228, 42; 231, 1; 238, 29; 246, 32; 259, 168; 261, 203; Spl. 6, 329. — B. X, 736; XII, 2344; XIII, 14, 1153; XV, 1172, 1179, 1180; XVI, 1607; XVII, 2681; XVIII, 2021, 2960, 3095, 3317; XIX, 24, 42, 2457; XX, 191, 444, 445, 722, 799, 1338, 2397, 2590, 3369; XXI, 247, 833, 2713, 2740, 2859; XXII, 1216, 2834, 3230; XXIII, 685, 1110; 2731; XXIV, 1676; XXV, 2190; XXVI, 2734. — Chem. N. 67, 237. — J. 1884, 924. — J. pr. [2] 45, 21. — J. r. G. XVII, 250. — M. VI, 290, 635. — Soc. 63, 260, 874. — Zb. 1887, 324; 1893 [2], 648.

13. 

Nomenklatur: Pyridazine, Oiazine, Syndiazine. J. pr. [2], 38, 190. — B. XXIV, 3488.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg*, Handwörterbuch IX, 707. — *Seelig*, 1891, 781. — *Knorr*, Habilitationsschrift, Erlangen, p. 90.

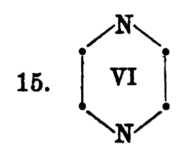
A. 236, 147; 253, 45. — B. XVI, 654, 680; XVIII, 302, 313; XIX, 1568, 3145; XXII, 1203, 3230; XXV, 2751; XXVI, 674, 2061, 2181.

14. 

Nomenklatur: Harnstoffderivate, Pyrimidine, Miazine, Amphidiazine (s. o.), Kyanäthin. — Bl. [3] IX, 909.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg*, Handwörterbuch IX, 709. — *Seelig*, 1892, 762, 763.

A. 229, 8; 236, 2; 238, 222, 230; 262, 365. — A. ch. [6], 28, 296. — B. XII, 15; XV, 2848; XVII, 2519; XVIII, 760, 2847 ff.; XIX, 220; XX, 783; XXI, 2658, 2661; XXII, 1600, 1613, 1615, 2610; XXIII, 164, 2948, 3820; XXV, 1418, 1565; XXVI, 541, 2124, 2551, (R) 600. — Bl. 31, 146. — G. XXIII [1], 360, 368. — J. pr. [2], 39, 156, 194, 247; 40, 303; 41, 3; 46, 352; 48, 491 ff. — Soc. 39, 545. — Zb. 1893, I, 152. — *Pinner,* 1892, 116, 209.

15. 

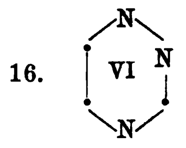
Nomenklatur: Piperazin, Piazin, Dihydropyrazin, Antidiazin (s. o.).

Theoretisches: Stereoisomerie und Konfigurationen: *Bischoff,* B. XXIII, 1477; XXV, 2945. — *Stöhr,* J. pr. [2], 48, 22.

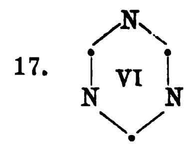
Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Bischoff,* B. XXII, 1810; XXV, 2940. — *Ladenburg,* Handwörterbuch IV, 418; X, 2. — *Seelig,* 1892, 767.

A. 98, 291; 134, 372; 177, 139; 200, 97; 219, 206. — B. IV, 666; XV, 1047, 2112; XVI, 342, 755; XVII, 287; XX, 268, 1586; XXI, 489, 490, 762, 1258, 1662, 1665, 2358, 2360, 2364, XXII, 1387, 1774—1812, 2302; XXIII, 326, 1977 ff., 3297; 3711 ff.; XXIV, 4105, 4149; XXV, 259, 2927 ff., 3274; XXVI, 99, (R) 93, 560, 914. — G. XXIII [1], 9. — J. 1853, 468; 1858. 352; 1859, 388. — J. pr. [2], 38, 299; 40, 425; 47, 439, 48, 54, — Soc. 63, 1362. — Zb. 1892, I, 131, 204.

Die Erschwerung des Ringschlusses durch den Einfluss der Methylgruppen: B. XXV, 2931, 3275.

16. 

Triazin. B. XXVI, 2612, (R) 816.

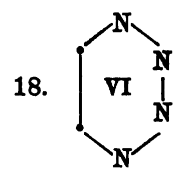
17. 

Nomenklatur: Tricyanverbindungen (?), Kyanidin.

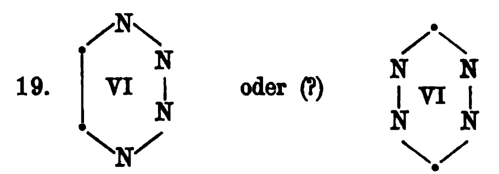
Theoretisches: *Mulder,* R. VI, 199.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch III, 83. — *Smolka,* M. XI, 215. — *Seelig,* 1892, 787.

A. 59, 296; 115, 23; 262, 365. — B. VII, 776; IX, 458, 722; XV, 1493; XVI, 1660; XVIII, 3232; XXII, 803, 811, 1447; XXIII, 165, 2929; XXIV, 575; XXV, 528, 1425, 1625, 2266; XXVI, 2148. — M. II, 398. — Zb. 1888, 516.

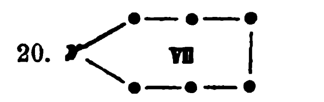


Osotetrazone. B. XXI, 2756, 3000; XXVI, 1045.

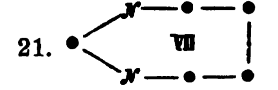


Nomenklatur: Urazine. B. XXVI, 2127.

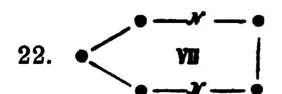
Ringschlüsse. A. 263, 283. — B. XX, 3372; XXI, 1225, 2331; XXVI, 2128. — Zb. 1890 I, 317; 1892 II, 742.



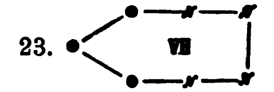
Aethylcarbazostyril.
B. XIX, 2051.



Succinylharnstoff. (?)
A. 178, 240.

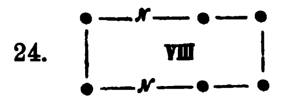


Malonyläthylendiamin;
Trimethylendiaminderivate.
B. XVII, 137; XXI, 2366, 2368.

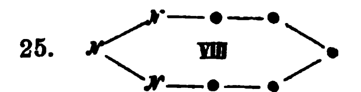


s-Tetrachloraceton und Phenylhydrazin. A. 252, 349.

---

24. 

Aethylendiamin und Bernsteinsäure.
Chem. N. 57, 241. — Zb. 1889 I, 15; 1893 I, 16.

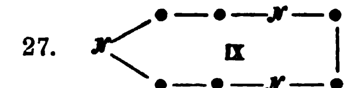
25. 

Glutarimidin. B. XXIII, 2945.

26.

Acetonylenbiuret. B. XXV, 1567.

---

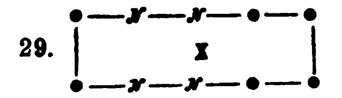
27. 

Triäthylentetramin.
J. 1861, 514; 1873, 698.

28.

Triazoessigsäure. (?)
J. pr. [2], 38, 531; 39, 121.

---

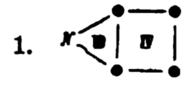
29. 

Succinyläthylenphenylhydrazin.
A. 254, 123.

30.

G. XXIII [1], 395.

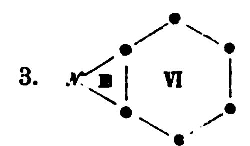
II. Dicyclische Systeme.

1. 

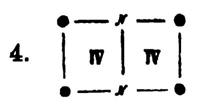
Pyrrolin. B. XVI, 1536.

2.

Diazoester. B. XXI, 2639 ff.



Diese Kombination soll bei der Reduktion von Nitroazoverbindungen erhalten werden (M. VI, 465).

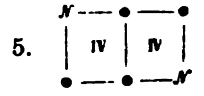


Nomenklatur: Pyrazin, Ketine, Azine. B. XX, 21; s. auch oben: Piperazin.

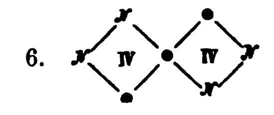
Theoretisches: B. XIX, 2518; XX, 433.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VIII, 543.

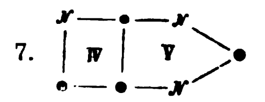
A. 264, 240. — B. IX, 563; XIII, 116, 836; XIV, 1463, 1469. 2160; XV, 1051, 1060; XVIII, 1365; XX, 20; XXI, 837, 1269, 1947; XXII, 559; XXVI, 1831, 1973, 2205. — Chem. N. 68, 134. — J. pr. [2] 41, 334. — Soc. 55, 99; 63, 1285 ff., 1363.



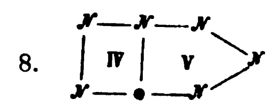
Hippuroflavin, Piazinderivate. B. XXI, 3323; XXV, 2952. — J. pr. [2], 38, 310; 47, 184.



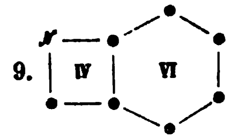
Tetrabromdibenzylketon und Phenylhydrazin. B. XXII, 1369; vgl. 1478.



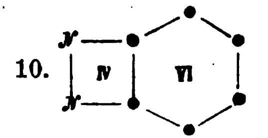
Oxonsäure. (?) A. 175, 230. — B. X, 546.



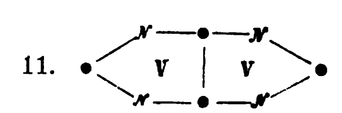
Tetrazol. A. 273, 149.



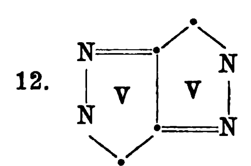
o-Benzylenimid; Isatosäure; Anthranil.
Zusammenstellung:
Kühling, 1893, 79.
Ringschlüsse: B. XIII, 311; XV, 2105; XVI, 2222; XIX, 1611, 2306; XXII, 1677. — J. pr. [2], 33, 30.



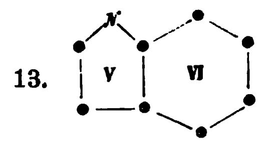
Diphenylazophenylen.
M. VII, 375.
Zusammenstellung:
Kühling, 1893, 81.



Acetylenharnstoff; Glycouril.
A. 261, 133. — B. XIX, 2477; XXIV, 606. — Zb. 1888, 1205.

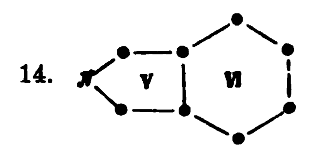


Lactam der (4)-Hydrazipyrazolon-(3)-carbonsäure. B. XXVI, 2047.



Nomenklatur: Indolderivate.
Theoretisches: *Bamberger,* B. XXIV, 1760: Centrische Bindungen. Vgl. G. XXIII [2], 481.
Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch V, 248. — *Seelig,* 1892, 723. — *Kühling,* 1893, 82, 99.
A. 140, 29; 163, 141; 227, 362, 374; 232, 216; 236, 126 ff.;

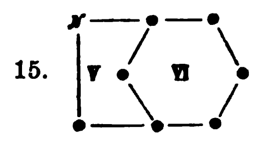
239, 212 ff.; 242, 367; 246, 334; 248, 106 ff.; 253, 20; 272, 201. — B. II, 680; X, 692, 1262; XIII, 187, 2259; XIV, 823, 832, 1742, 1921; XV, 56, 2552; XVI, 710, 2217; XVII, 1072, 2598; XIX, 1065, 1567; XX, 3395, 3415; XXI, 124, 1076, 1811, 3363, 3432; XXII, 1924, 2351; XXIII, 3344, 3290, 3432; XXIV, 693, 774, 978, 1476, 2957, 3060; XXV, 2860, 2977; XXVI, 1340, 2176, 2452, 2638. — Bl. 28, 558. — Chem. N. 68, 269. — G. XIII, 358, 378; XII [2], 389. — J. 1877, 788. — J. pr. [2], 42, 383; 43, 111, 303; 46, 564. — M. VII, 238; XIII, 181; X, 252. — Zb. 1891, II, 62.

14. 

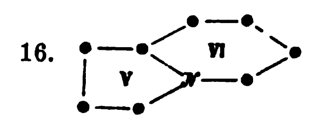
Nomenklatur: o-Xylylenimin, Isoindolderivate.

Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 134, 136.

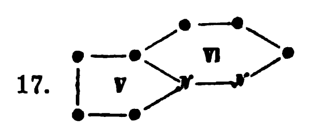
Ringschlüsse: A. 41, 110; 232, 233; 251, 316. — Am. 3, 28. — B. X, 1556; XI, 1682; XVIII, 1257, 1499; XIX, 1398, 1498, 2373; XX, 2235; XXI, 88, 1891; XXIV, 2405; XXVI, 531, 710, 3077. — J. pr. [2], 35, 295. — Zb. 1888, 1265.

15. 

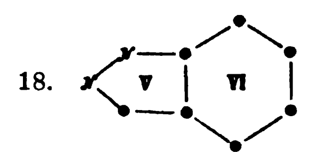
m-Benzylenimid.
A. 259, 60; vgl. B. XX, 1537.

16. 

Pyrroylbrenztraubensäure-anhydrid.
B. XXIII, 1795, 2154.

17. 

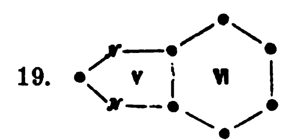
Pyridazinderivat. B. XXIII, 1797.

18. 

Nomenklatur: Isoindazolderivate; s. auch Indazol: Kombination von III + IV + VIgliedrigen Ringen.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 734. — *Kühling,* 1893, 210.

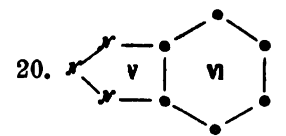
A. 212, 333; 221, 361; 227, 303; 264, 131. — B. XIII, 679; XXII, 321; XXIV, 2370 ff. (vgl. XXVI, 1901); XXV, 1754, 3150, 3169, 3594.

19. 

Nomenklatur: Anhydrobasen. Harnstoffderivate.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 753. — *Kühling,* 1893, 177.

A. 205, 113; 208, 278; 238, 221, 244. — B. V, 195, 920; X, 1692; XI, 826; XV, 1493, 2703; XVIII, 2943; XIX, 723, 1757, 2026, 2651, 2978; XX, 1586 ff., 1878, 2853, 3258; XXI, 594, 2307, 2403; XXII, 604, 1635; XXIII, 1042 ff., 1879, 3425, 3463, 3621, 3634, 3799, 3800; XXIV, 627, 632, 793, 2499; XXV, 270, 607, 861, 1992, 2721, 2826; XXVI, 187, 194 ff., 2760, 2779, 3092. — J. pr. [2], 39, 200; 41, 166, 321. — Soc. 63, 1405.

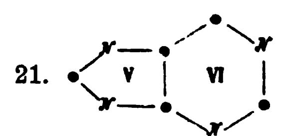
20. 

Nomenklatur: o-Azimide.

Theoretisches: vgl. auch unten die Kombination von III-, IV-, VIgliedrigen Systemen.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 784. — *Kühling,* 1893, 231.

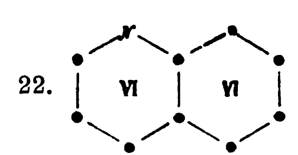
A. 255, 339. — B. IX, 219, 1524; XV, 1878; XX, 2999; XXI, 594, 2303; XXIII, 1843, 3426; 3454; XXV, 899; XXVI, 2736. — J. pr. [2], 41, 165.



Nomenklatur: Xanthin; Harnsäurederivate. Bl. [3], IX, 913.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch V, 1. — *Seelig,* 1892, 764.

A. 215, 253; 251, 256. — B. XXIV, 3419; XXIV, 1918. — M. VI, 356; VIII, 201, 584.

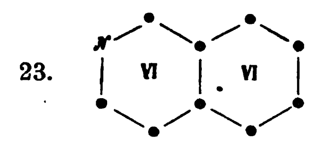


Nomenklatur: Chinolinderivate; Carbostyrilderivate.

Theoretisches: *Baeyer* und *Jackson* (B. XIII, 115): Parallelismus zwischen Bernsteinsäure, o-Cumarin und o-Amidohydrozimmtsäure. — *Bamberger* (B. XXIV, 1760): Centrische Bindungen.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Metzger* (s. o. bei Pyridin), 1885. — *Ladenburg,* Handwörterbuch II, 533. — *Reissert,* Das Chinolin und seine Derivate. Braunschweig, Vieweg 1889. — *Calm-Buchka,* Die Chemie des Pyridins ibid. 1891. — *Seelig,* 1892, 690. — *Kühling,* 1893, 248.

Neuere Ringschlüsse (seit 1890): A. 262, 133, 165, 177; 265, 255. — B. XXIII, 1023, 1115, 1904, 2068, 2363, 2628, 3669; XXIV, 1606, 1721, 2116, 2623, 2990 3962; XXV, 1754, 2072; XXVI, 1353, 1393, 1813, (R) 654. — C. r. 106, 142. — G. XXIII [2], 106. — Soc. 63, 108. — Zb. 1893 [2], 454.

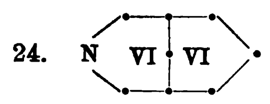


Nomenklatur: Isochinolin.

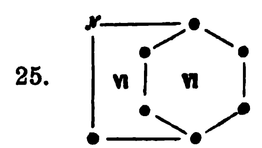
Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 700. — *Kühling,* 1893, 443.

B. XVII, 1174; XVIII, 2449, 3472, (R) 830; XIX, 830, 1172,

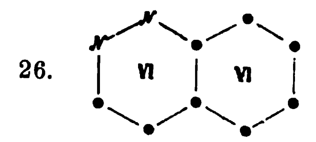
1654, 2354, 2368; XX, 2502 ff.; XXIII, 3167; XXIV, 3974; XXV, 733, 892, 1138, 3566; XXVI, 764, 1206, 1904. — M. IV, 116.

24. 

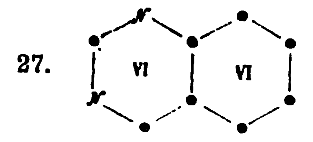
Dioxyhexahydroisophtalimid. A. 278, 50, 55.

25. 

Dieses System wurde vielfach in den Salzen der Amidotriphenylcarbinole angenommen; vgl. die einschlägige Litteratur bei *Schulz,* Chemie des Steinkohlentheers. Braunschweig, Vieweg, und *Mülhäuser,* Technik der Rosanilinfarbstoffe, Stuttgart, Cotta. Ueber die Frage, ob ein stickstoffhaltiger, sechsgliedriger Ring in diesen Verbindungen angenommen sei vgl. *Richter,* B. XXI, 2478. — *O.* und *G. Fischer,* B. XVIV, 725; XXVI, 2221. — *Nietzki,* Chemie der Org. Farbstoffe 1889, 87. — *Rosenstiehl,* C. r. 116, 194. B. XXVI, R. 151. — *L. Meyer,* Ph. Ch. XI, 426. — *Miolati,* B. XXVI, 1788, ferner Bl. [3] IX, 833.

26. 

Cinnolinderivate. B. XVI, 677, 680; XVII, 677, 723; XXV, 2847. — Vgl. *Seelig,* 1892, 782. — *Kühling,* 1893, 507.

27. 

Chinazolinderivate. o-Benzkreatinine; Phenmiazine.

Ringschlüsse: Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 765. — *Kühling,* 1893, 518.

A. 48, 343; 128, 257 ff.; 139, 335. — B. XI, 1986; XIX, 75,

1608, 2342; XXI, 1538; XXII, 1139, 1665, 2614, 2683, 2933; XXIII, 2187, 2655, 2809; XXIV, 507, 1157 ff., 3050, 3091; XXV, 2855, 3012, 3080; XXVI, 1349, 1385, 1891. — J. pr. [2], 31, 124; 36, 144, 155; 39, 140; 40, 2; 43, 214, 441, 474; 44, 416; 47, 344; 48, 538. — R. X, 6. — *Pinner,* 1892, 292. — Zb. 1893 [2], 581.

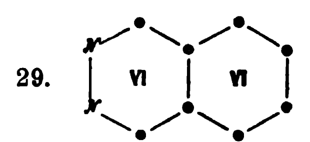


Chinoxaline.

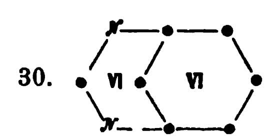
Theoretisches: Diese Verbindungen werden teilweise auch als Kombinationen von zwei viergliedrigen mit einem sechsgliedrigen Ring aufgefasst.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch VIII, 427; *Seelig,* 1892, 768. — *Kühling,* 1893, 536, 582.

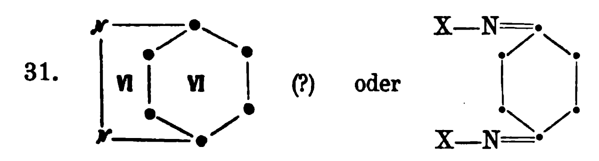
A. 237, 334; 248, 71, 86; 254, 90. — B. XVII, 103, 318. R. 519; XVIII, 865, 1228, 2871; XIX, 8, 174, 423, 485, 1253; XX, 27, 1191, 2207, 2544, 3257; XXI, 378, 382, 1414, 2592; XXII, 443, 2130; XXIII, 166, 1050, 3626; XXIV, 719, 2368; XXV, 492, 605, 952, 1628, 2416, 2843; XXVI, 192, 198, 202 ff., 1347. — J. pr. [2], 43, 159.



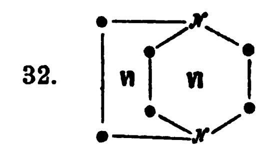
Phtalazine. Vgl. *Kühling,* 1893, 513. — B. XIX, 2277, 2309; XXVI, 418, 512, 532, 1377, 2210. — J. pr. [2], 35, 285, 291.



m-Phenylenharnstoff. A. 228, 212. — B. XIV, 2177; XX, 2124; XXIV, 2113. — J. pr. [2], 38, 123, 132.

31. 

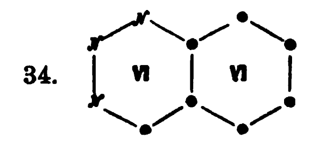
Chinondioxime.
A. 243, 273; 255, 187. — B. XIX, 2011, 2991; XX, 1247. — M. VII, 381; VIII, 475; IX, 133.

32. 

Triäthylendiamin. J. 1858, 343.

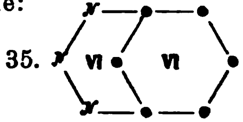
33.

Naphtyridin. B. XXVI, 2138.

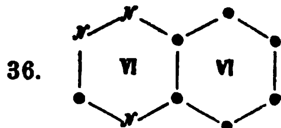
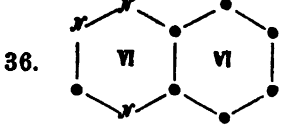
34. 

A. 240, 133. — J. pr. [2], 35, 262; 37, 432; 43, 447 ff.; 48, 92. — Zb. 1893 [2], 581.

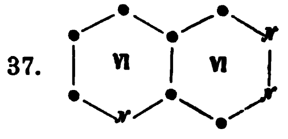
Phentriazine:

35. 

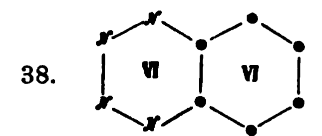
J. pr. [2], 29, 273.

36. 


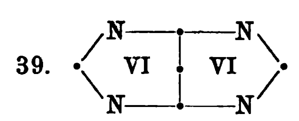
B. XXV, 445 ff., 3206, 3540; XXVI, 2788. Vgl. *Kühling* 1893, 612.

37. 

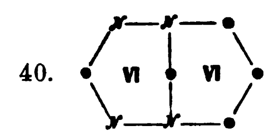
B. XXVI, 1512.

38. 

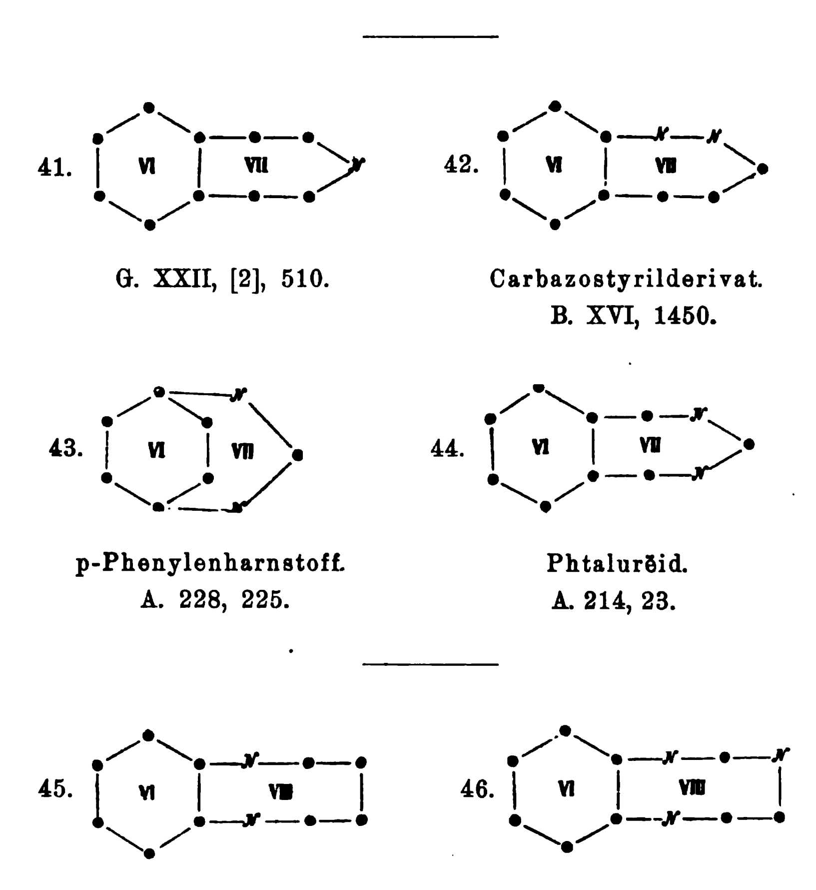
Phentetrazin.
J. pr. [2], 41, 176.
Vgl. *Kühling,* 1893, 622.

39. 

Bl. [3], IX, 913.

40. 

Malonsäurehydrazidderivat.
B. XXI, 1242.



41. G. XXII, [2], 510.

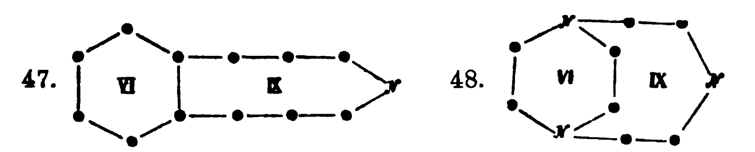
42. Carbazostyrilderivat.
B. XVI, 1450.

43. p-Phenylenharnstoff.
A. 228, 225.

44. Phtalureïd.
A. 214, 23.

45. Aconito-toluylendiamin.
B. XXI, 668. — Zb. 1893 [2], 201.

46. B. XXIII, 1819.



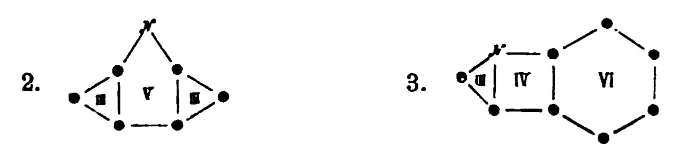
Versuche zur Darstellung: G. XXII [2], 510.

Tetraäthylentriamin. B. III, 762.

III. Tricyclische Systeme.

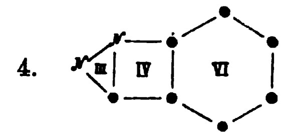


Tetroldianil. B. XIV, 933. — J. pr. [2], 6, 151.



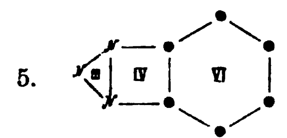
Kondensation von Pyrrol und Aceton. B. XX, 2458.

Indigweiss. A. 48, 257; 136, 96. — B. XV, 54.



Indazol.
Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch V, 230. — *Seelig,* 1892, 735. — *Kühling,* 1893, 210.

A. 221, 280; 227, 316, 324. — B. XXIII, 3643; XXIV, 959, 2370, 3059, 4110; XXVI, 216.

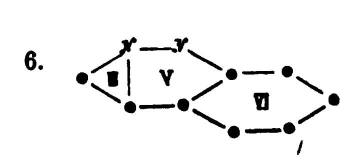


Azimide. Theoretisches: A. 240, 112.

Ringschlüsse. Zusammenstellungen: *Ladenburg,* Handwörterbuch II, 187. — *Seelig,* 1892, 784. — *Kühling,* 1893, 231.

A. 115, 251; 240, 112; 249, 352; 255, 329. — B. IX, 222; XV, 1881, 2195; XVIII, 3135; XIX, 1758; XXI, 545.

6.

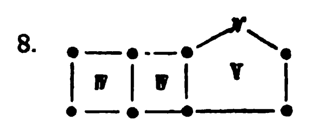


Chinazolderivat. A. 253, 44.

7.

Chinizin. M. VII, 196. Vgl. Pyrazolone, zu welchen die zuerst von *Knorr* als Chinizinabkömmlinge bezeichneten Verbindungen gerechnet werden.

8.

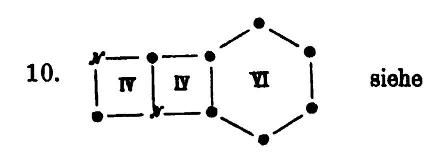


Diisopropylindol. B. XXI, 3432.

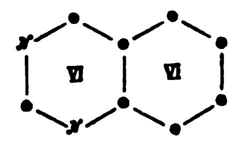
9.

Siehe Chinolin p. 698. No. 22.

10.

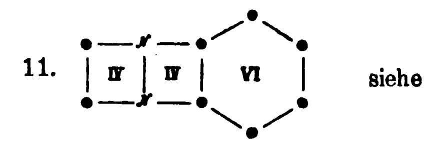


siehe

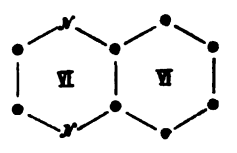


p. 699. No. 26.

11.

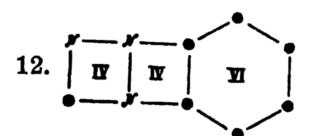


siehe

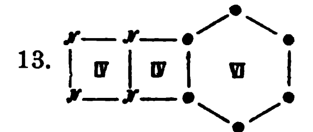


B. XXVI, 2778. — Soc. 63, 1404.

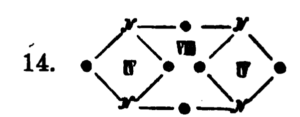
p. 700. No. 28.

12. 

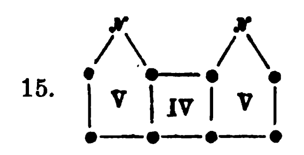
Phentriazin (s. a. o. p. 701). B. XXII, 2806, 2818; XXIV, 1009. — J. pr. [2], 41, 175. — Zb. 1891, II, 701.

13. 

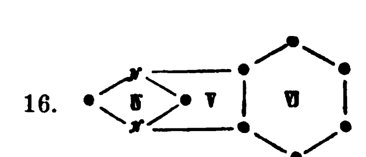
Phentetrazin (s. a. o. p. 701). B. XX, 1177. Vgl. *Kühling,* 1893, 622.

14. 

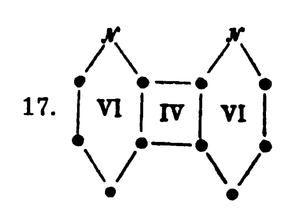
Hexamethylenitan. *van't Hoff,* Ansichten I, 120. — A. 109, 250. — C. r. 84, 247.

15. 

Dipyrrol. B. XX, 856; XXI, 1478, 3929.

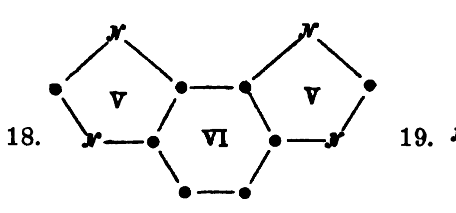
16. 

Aldehydine. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch I, 210. *Kühling,* 1893, 207. B. X, 1126; XI, 590, 1653, 1656; XXIV, 2507 ff.

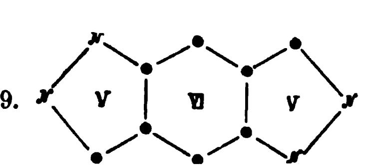
17. 

Dipiperideïn. B. XXII, 1000, 1325, 1339.

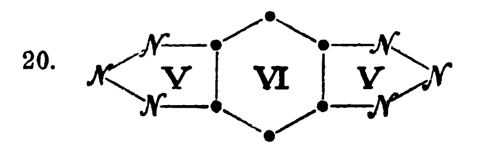
---

18. 

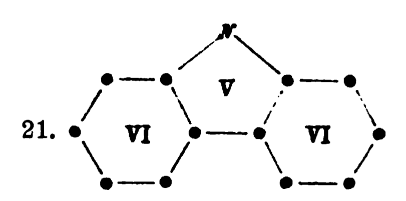
B. XX, 329; XXII, 1652.

19. 

B. XXII, 1292.

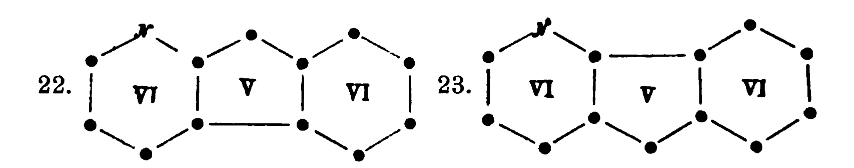
20. 

Diazimidobenzol. B. XXVI, 2960.

21. 

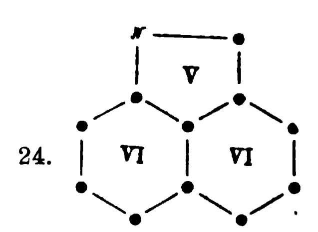
Carbazol. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 731. — *Kühling,* 1893, 127.

Ringschlüsse: A. 167, 125; 174, 180; 278, 106. — B. XX, 233; XXII, 2185; XXIII, 3267; XXIV, 200, 306, 1033, 2597; XXV, 128; XXVI, 1703. — G. XXIII [2], 481 (Theoretisches).

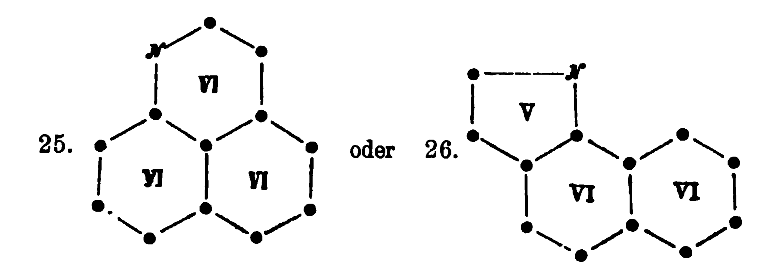
22. 23. 

Phenylenpyridinketon. B. XXII, 408; XXIII, 1228.

A. 249, 123.

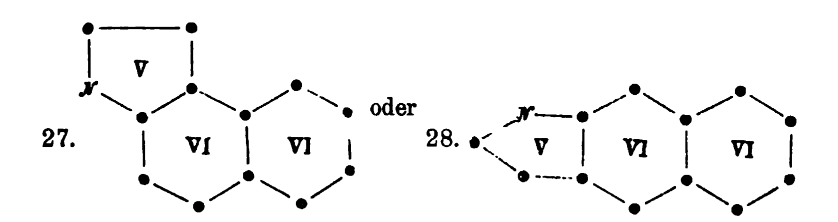
24. 

Naphtostyril. B. XVIII, 75; XIX, 1131; XX, 222, 243. Vgl. *Kühling,* 1893, 126.



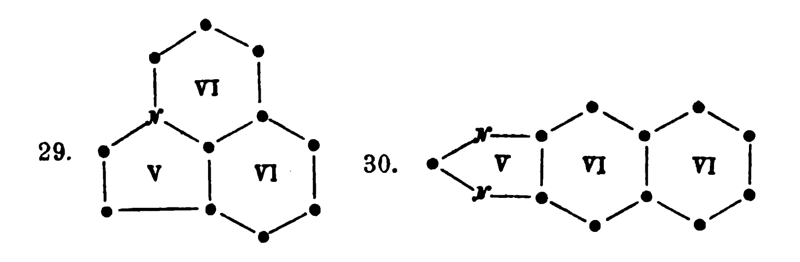
α-Naphindol. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VII, 566. — *Kühling,* 1893, 107.

Ringschluss: A. 239, 229. — B. XXI, 116; XXVI, 2550.



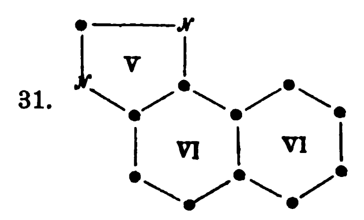
β-Naphindol. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VII, 566. — *Kühling,* 1893, 107.

Ringschluss: A. 236, 174; 253, 40. — B. XXI, 113; XXV, 2476, 2699; XXVI, 2550.

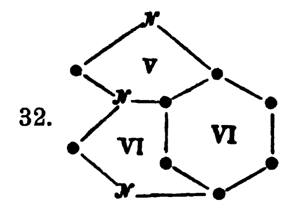


Lilolin. B. XXVI, 1298.

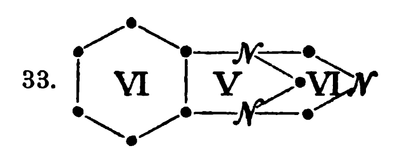
Aethenyl-*β*-*β*-naphtylendiamin. B. XX, 1250.

31. 

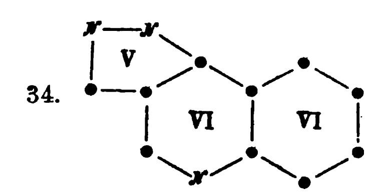
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 190.
Aethenyl-α-β-naphtylendiamin. A. 263, 315. — B. XVIII, 2161; XIX, 799; XX, 2471, 2628; XXIII, 1044; XXIV, 2051; XXV, 2714; XXVI, 191.

32. 

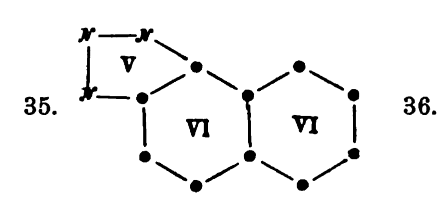
Dicarbonyl-Triamidobenzol.
J. pr. [2] 38, 135.

33. 

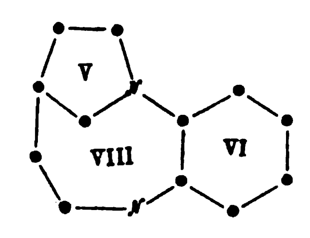
B. XXIV, 2504 ff.

34. 

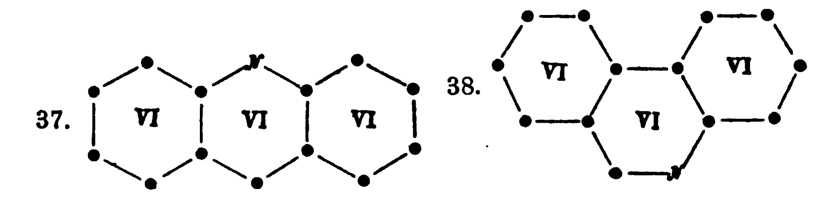
Anhydrid der o-Amidodiphenylmethylpyrazolcarbonsäure. B. XVIII, 2256.

35. 

Azimidonaphtalin.
A. 255, 343. B. XXI, 184.
Vgl. *Kühling,* 1893, 244.

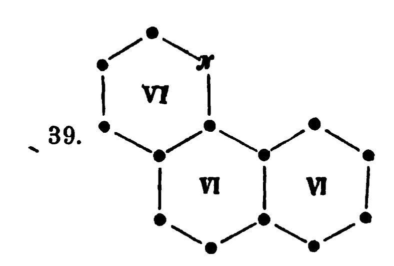
36. 

Citratoluylendiamin.
B. XXI, 665.

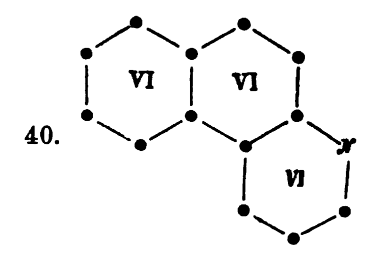


Hydroakridine. B. XVIII, 1444; XXV, 735, 1980. — Akridon. A. 276, 45.

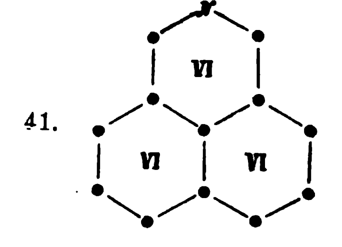
Phenantridin. A. 266, 138; 276, 246. — B. XXIV, 598; XXVI, 1962. — Zb. 1891 [1], 362. Vgl. *Kühling,* 1893, 404, 418.



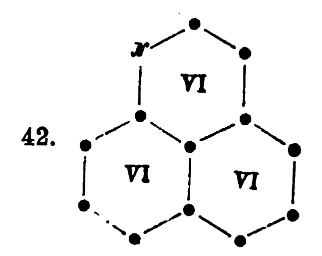
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 404, 411.
α-Naphtochinolinderivate. A. 249, 116. — B. XVII, 545, 1711; XXI, 531; XXIII, 1231. — Bl. 49, 242. — M. II, 165.



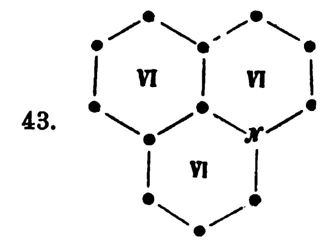
β-Naphtochinolinderivate.
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 404. — A. 249, 135. — B. XVII, 1711; XX, 3155 ff.; XXII, 259. — Bl. 49, 242.



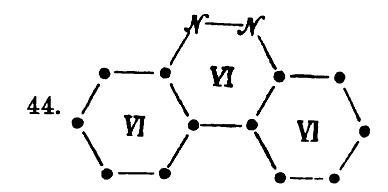
Naphtalsäureimid.
A. 276, 9. — B. XX, 368, 659. — Zb. 1893 [1], 572.



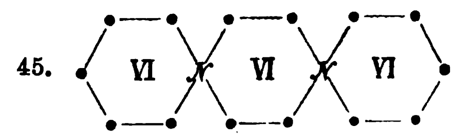
α-Naphtindol (s. o. p. 707).
A. 239, 230.



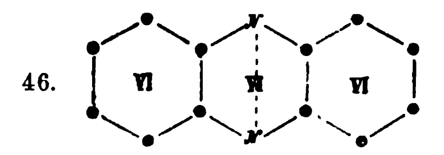
Julol. Vgl. *Kühling,* 1893, 421.
B. XXIV, 844; XXV, 108, 1190, 2800.



Diphenylenazon; Phenazon. Vgl. *Kühling*, 1893, 516.
B. XXIV, 3081, 3883; XXVI, 2239. — Jb. 1891, 424.



Diäthylendipiperidyl. B. IV, 739.



Phenazine (s. auch unten Kombination von IV+IV+VI+VI).
Induline.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 778. — *Kühling,* 1893, 589.

B. XXII, 3039; XXIII, 843, 844; XXIV, 1339, 2168; XXV, 3009; XXVI, 1195, 1657, 2373; XXVII, 153.

47.

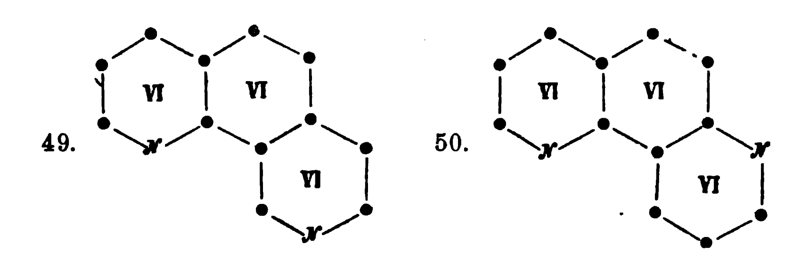
48.

Naphtochinoxalin.
B. XVIII, 2426; XIX, 180; XXIII, 1395; XXIV, 719, 1870, 2369, 2679; XXV, 2006; XXVI, 618.

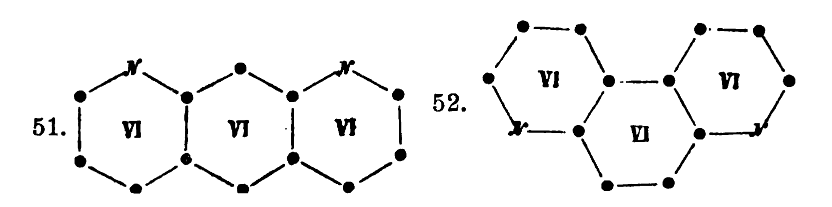
Seelig, 1892, 759.

Phenanthroline und Pseudophenanthroline:

Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 424.

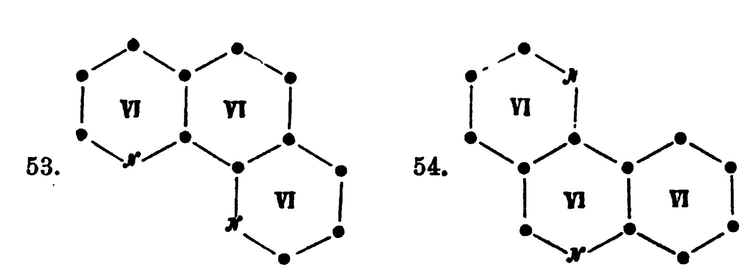


B. XVI, 674; XXII, 246, 253; XXIV, 1731, 1740, 1745, 2128. — M. III, 571; V, 532.



A. 274, 373, 376. — B. XIX, 2377; XXII, 249. — M. IV, 570.

oder

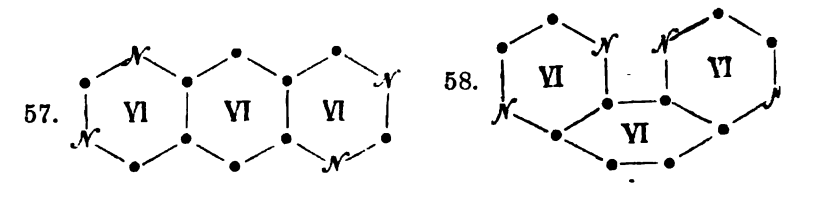


B. XXII, 253.

Triazine:

55. 56.

B. XXIII, 507. B. VII, 315.

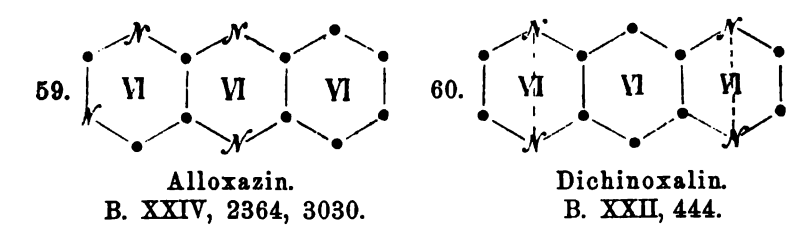


Antetrazine.

B. XXII, 2614. — *Pinner*, 1892, 292.

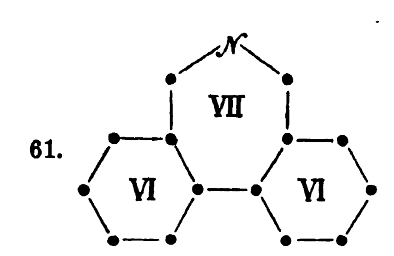
Dichinoxalin

(auch als aus $(IV)_4$ + VIgliedriger Kombination bestehend aufgefasst). B. XXII, 1650.

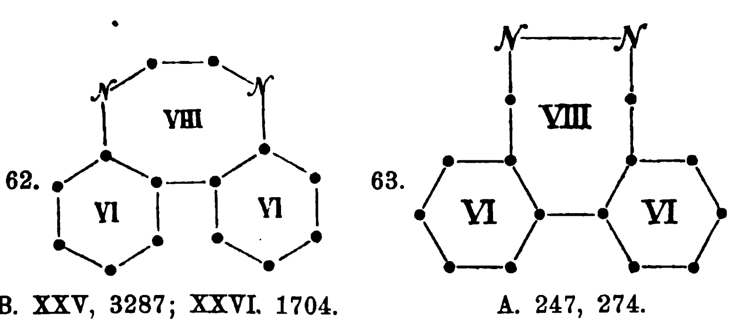


Alloxazin.
B. XXIV, 2364, 3030.

Dichinoxalin.
B. XXII, 444.



Diphenimid. A. 247, 270; 252, 25. — B. XXI, 2356.
Vgl. *Kühling,* 1893, 624.

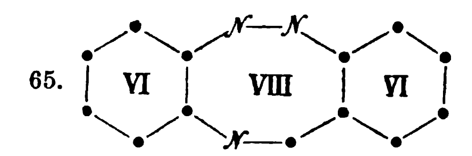


B. XXV, 3287; XXVI. 1704.
Vgl. *Kühling,* 1893, 625.

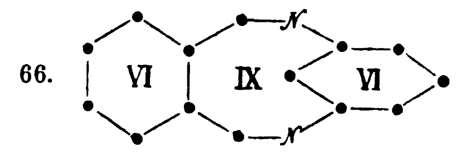
A. 247, 274.

64. VI VIII VI

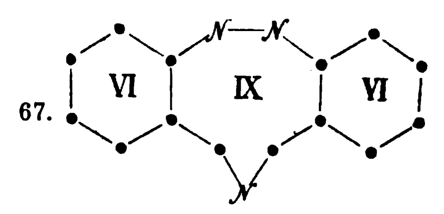
J. r. G. 16, 577.



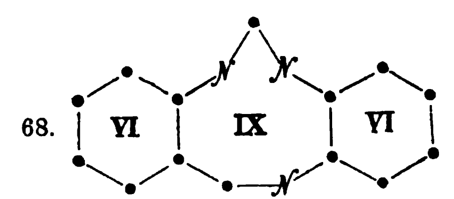
Azobenzylamidophenol. B. XXIII, 1783.



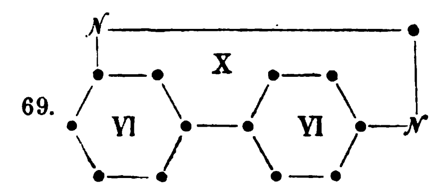
Phtalsäure-m-phenylendiamid. B. X, 1160.



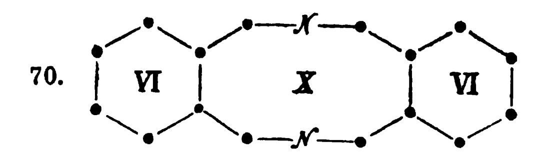
Azodibenzylamin. B. XXIV, 3559; XXV, 3578.



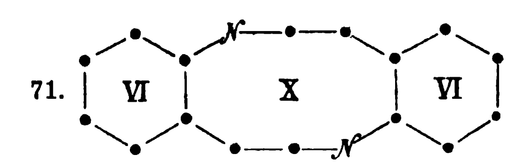
Imidophenylbenzylglycocyamidin. B. XVIII, 2414.



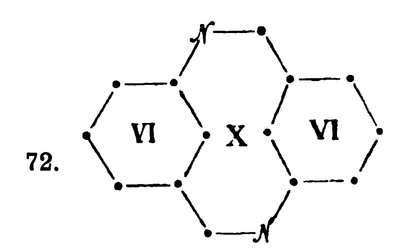
Carbodiphenylin. B. XXII, 3014.

70. 

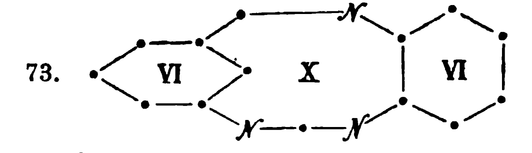
Dixylylendiimin, auch als Kombination von $(V)_2 + (VI)_2$ aufgefasst.
B. XXIV, 2407.

71. 

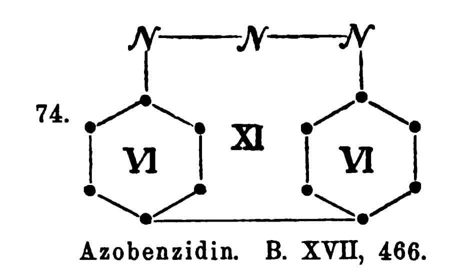
Indolin.
J. 1877, 511; 1880, 586. — Vgl. *Kühling,* 1893, 627.

72. 

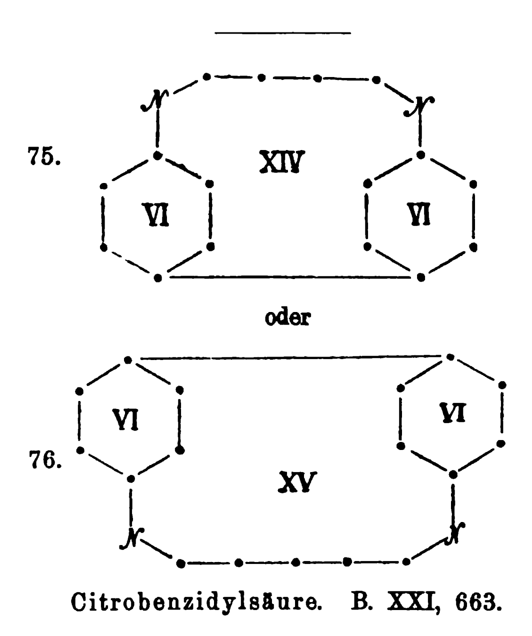
m-Amidobenzoïd. B. XVI, 1321.

73. 

Imidophenylbenzylglycocyamidin.
B. XVIII, 2414.

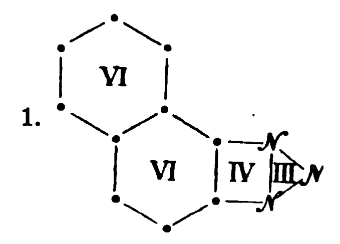


Azobenzidin. B. XVII, 466.

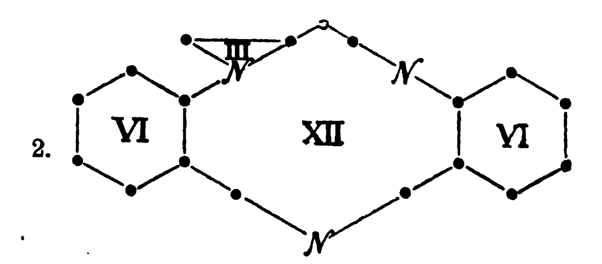


Citrobenzidylsäure. B. XXI, 663.

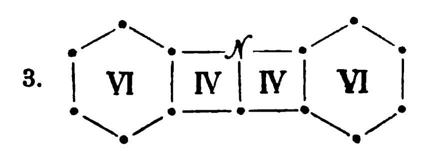
IV. Tetracyclische Systeme.



Azimidonaphtalin (vgl. oben Kombination von V+VI+VI). — A. 255, 354. — B. XVIII, 3136; XX, 1172.



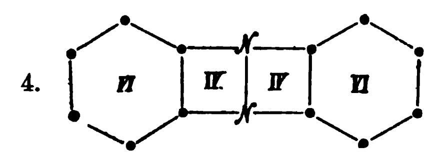
Tartrandibenzamimid. A. 232, 165.



Akridinderivate.

Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 431.

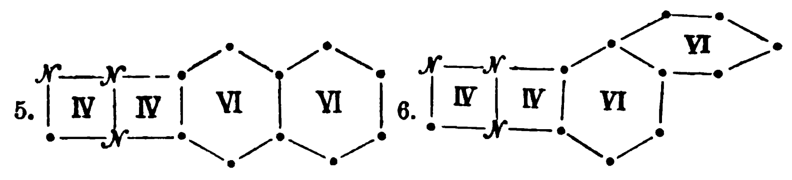
A. 224, 3; 276, 39. — B. XVI, 1609, 1802; XVII, 102, 1370; XVIII, 692, 1446; XIX, 2452; XX, 1552; XXII, 359; XXIV, 2041; XXVI, 1036, 3085. — Jb. 1891, 464. — Sch. J. No. 381, 382, 383.



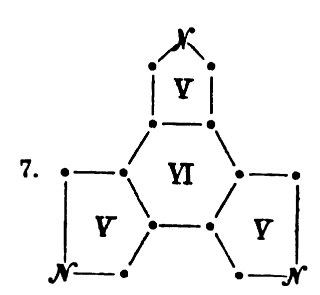
Phenazine (vgl. oben Kombinationen VI+VI+VI).

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VIII, 545. — *Kühling,* 1893, 553.

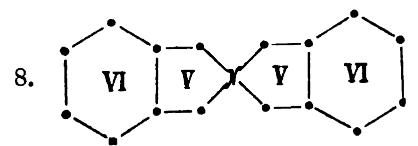
A. 236, 322; 262, 262. — B. XIX, 725, 2206, 3257; XX, 323; XXI, 1227; XXII, 859, 1983; XXIII, 1854; XXIV, 3827: XXVI, 381. — Chem. N. 68, 271. — Sch. J. No. 352 ff., 356 ff. — Soc. 63, 1408.



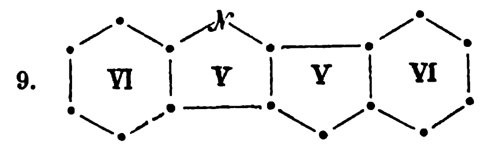
Naphtotriazine. Vgl. *Kühling,* 1893, 618.
B. XXIV, 1004 ff. Chem. N. 61, 188.



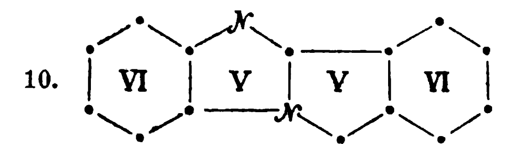
Mellitsäureimid. J. pr. [2] 32, 238.



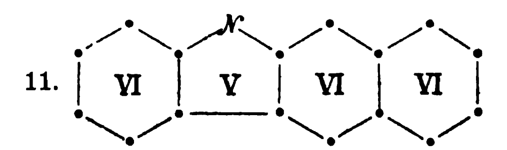
Dixylylenammoniumbase. B. XXIV, 2403.



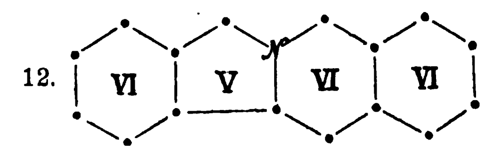
o-Benzylenindol. B. XXII, 2022.



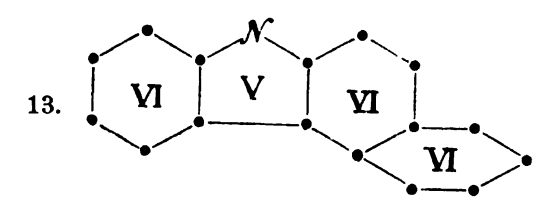
Phtalamidone. B. XXIV, 630; XXV, 1985.



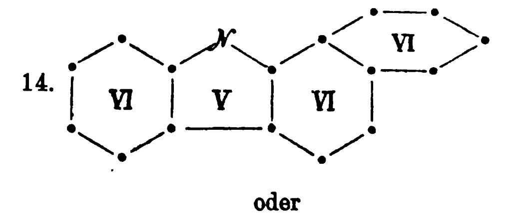
Phenyl-β-naphtylcarbazol. A. 202, 1.



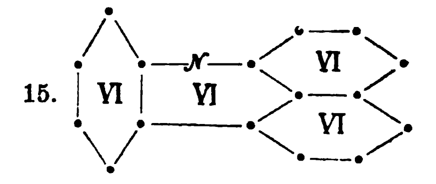
Anhydrid der Desoxybenzoïn-o-dicarbonimidosäure. B. XXIV, 2823.



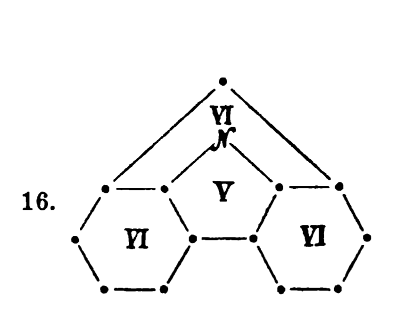
Carbazolderivat. B. XXV, 2734.



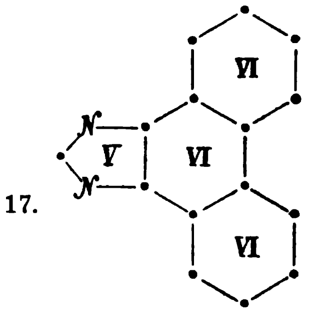
oder



Phenyl-α-naphtylcarbazol. B. XXIII, 2468.

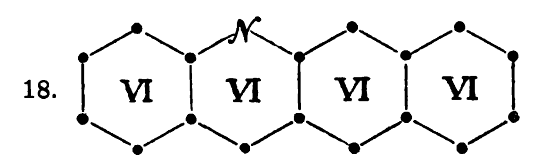
16. 

Carbazocridon. G. XXI [2], 351; XXIII [1], 3.

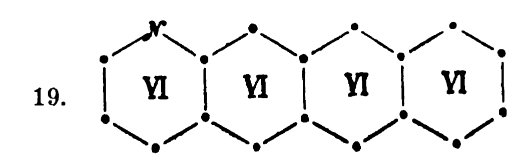
17. 

Anhydrosalicyldiamidophenanthren. Soc. 41, 146.

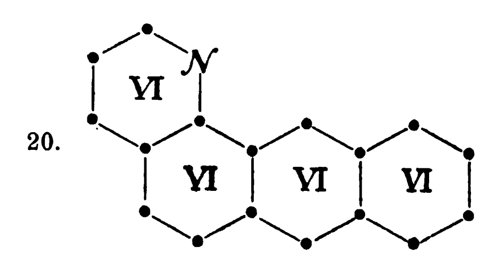
---

18. 

Phenonaphtakridon. B. XXVI, 2597.

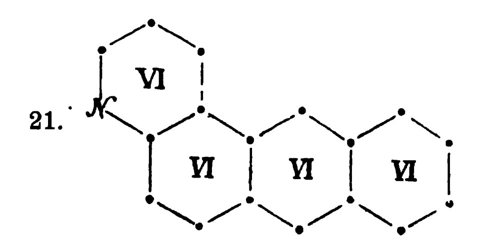
19. 

β-Anthrachinolinderivate. Alizarinblau. Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 408, 419. B. XVII, 170. — Sch. J. No. 256.

20. 

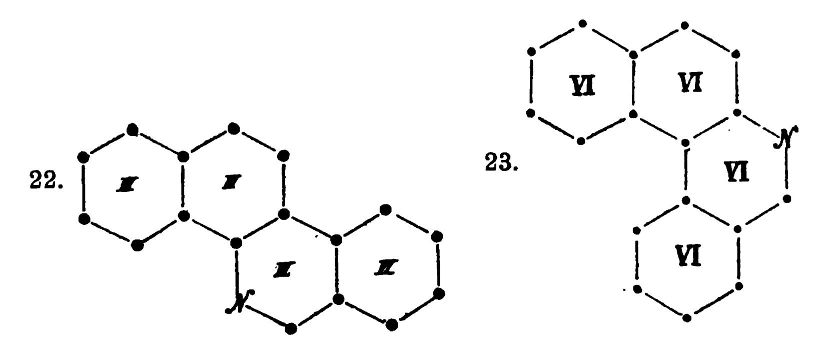
α-Anthrachinolinderivate. Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 408, 419.

21.



A. 276, 23. Vgl. *Kühling,* 1893, 410.

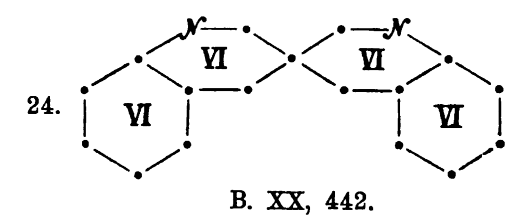
22. 23.



α-Chrysidin. A. 266, 155, 163, 166.
Vgl. *Kühling,* 1893, 405.

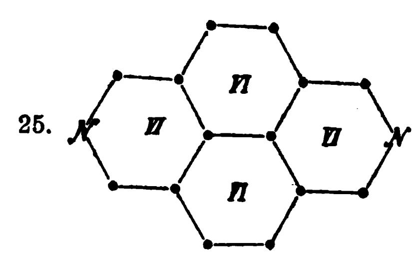
β-Chrysidin.
Vgl. *Kühling,* 1893, 405, 418.

24.

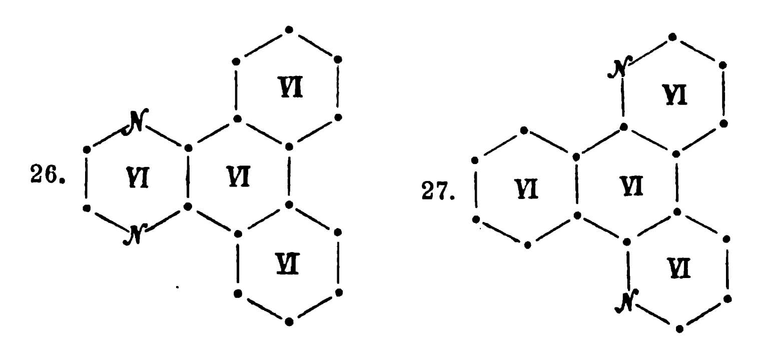


B. XX, 442.

25.

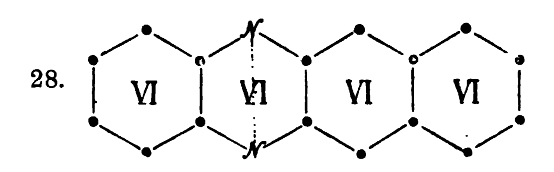


Naphtalintetracarbonsäureimid. B. XX, 368.

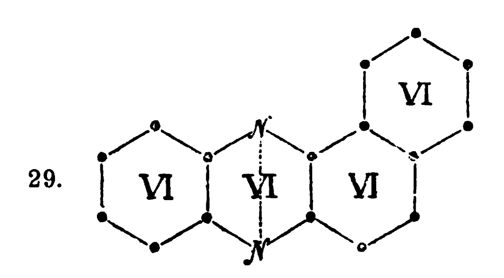


Xenylendihydropyrazin.
B. XIX, 112; XX, 268; XXI, 2362.
— Chem. N. 68, 134. — Soc. 63, 1286.

Benzo-p-phenanthrolin.
A. 274, 365.



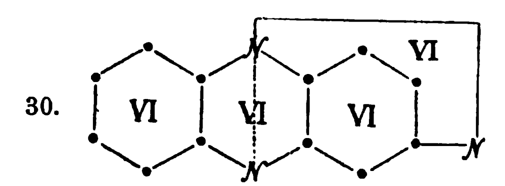
Eurhodol. B. XX, 577; XXV, 1171.



Eurhodine, Rosinduline etc.

Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 772, 780. — *Kühling,* 1893, 563, 603.

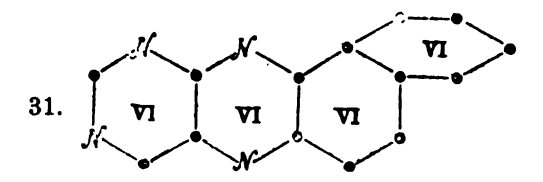
A. 256, 245; 262, 243. — B. XIX, 442; XX, 573, 577 ff., 1169, 2474; XXI, 1598, 2622; XXIII, 840, 2453, 2787, 3804; XXIV, 587, 2169; XXV, 496, 1171; XXVI, 188, 577, 2597. — Chem. N. 68, 271. — Jb. 1891, 476, 479, 480, 482. — J. pr. [2], 43, 268. — Sch. J. No. 354 ff., 361 ff. — Soc. 63, 1377.

30. 

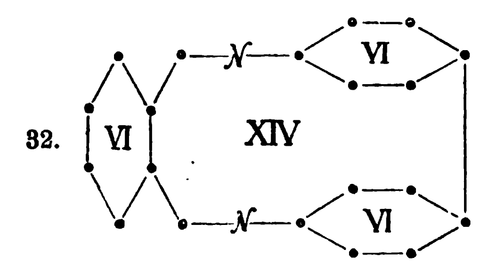
Echtblau etc. Zusammenstellung: Sch. J. No. 365 ff.

A. 256, 262. — B. V, 472; VIII, 1609; XVI, 1102; XVII, 74; XX, 1538, 2479; XXI, 676, 2617; XXIII, 838. — J. pr. 96, 65. — Soc. 43, 112. — Z. 1866, 136.

Ueber die Unwahrscheinlichkeit dieser Bindung vgl. oben p. 639.

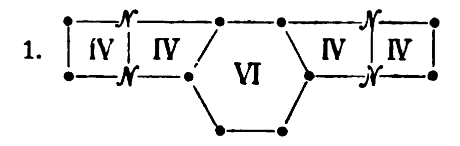
31. 

Naphtalloxazin. B. XXIV, 3029.

32. 

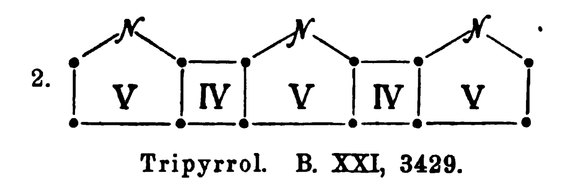
Phtalylbenzidin. A. 258, 364.

V. Pentacyclische Systeme.

1. 

Chinoxalinderivat. B. XXIII, 3218.

2.

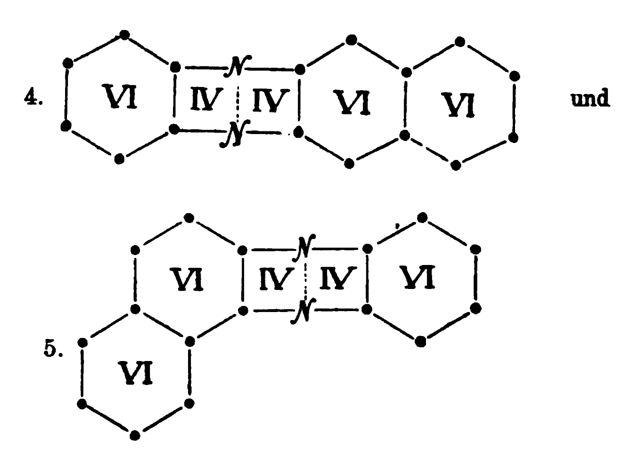


Tripyrrol. B. XXI, 3429.

3.

Chinoxalinderivat. B. XXIII, 2155.

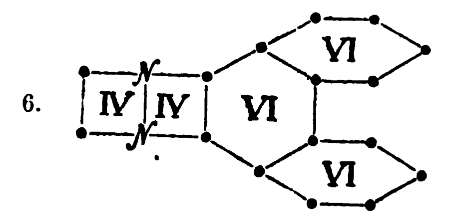
4.



5.

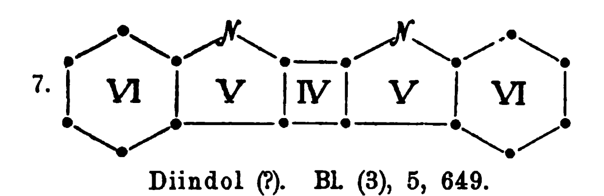
S. oben p. 722 No. 29.

6.



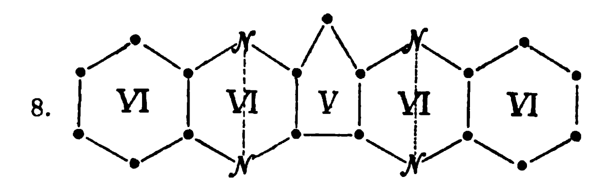
Phenanthrenpiazin. Chem. N. 68, 134.

7.



Diindol (?). Bl. (3), 5, 649.

8.

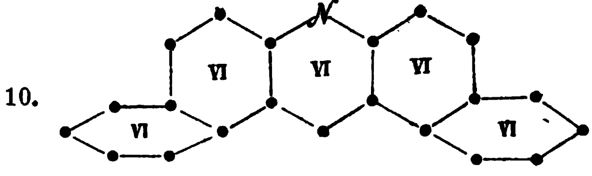


Leukonditolylenchinoxalin. B. XIX, 777.

9.

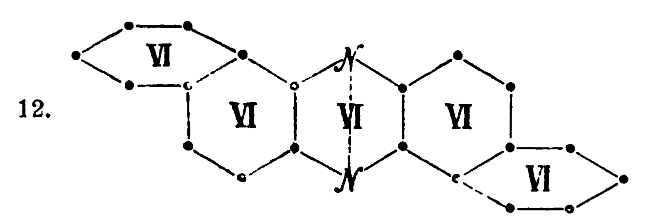
β-Dinaphtylenamin und Isomere.
B. XV, 2173; XVIII, 3259; XIX, 2242.

10.



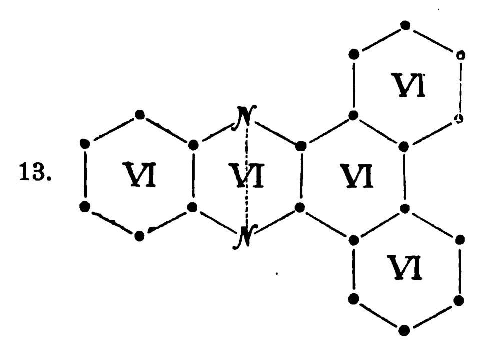
Hydronaphtakridinderivat. A. 237, 273.

11.

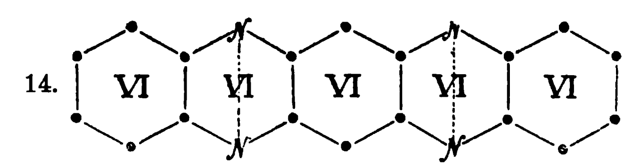


Naphtazine. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 775. — *Kühling,* 1893, 604.

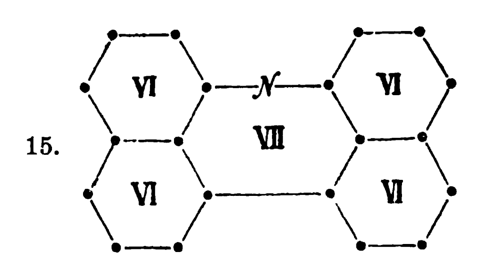
A. 255, 147; 256, 249; 262, 242. — B. III, 291; X, 772; XIX, 2795; XX, 573, 1169; XXII, 3346. — Soc. 51, 100.



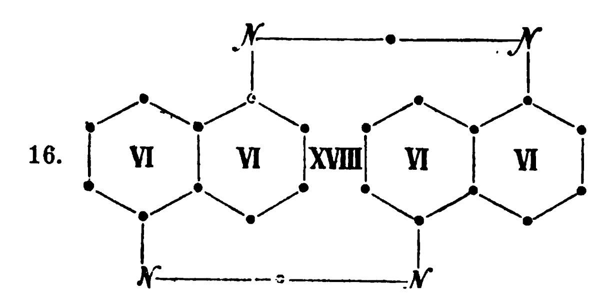
Phenanthrenchinoxalinderivat. B. XXIII, 1050; XXV, 497.



Fluorindin. Vgl. *Kühling,* 1893, 587.
B. XXIII, 2792. — Chem. N. 68, 262, 269.

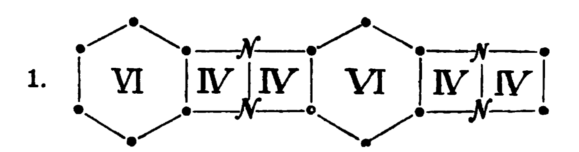


Dinaphtylcarbazol. B. XVIII, 3259.

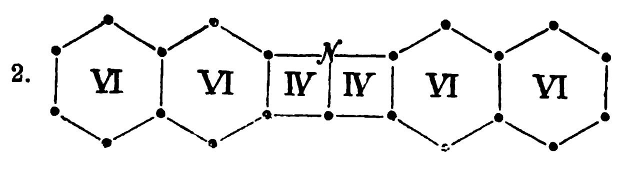


Ditetrahydronaphtyldiharnstoffderivat. B. XXII, 953.

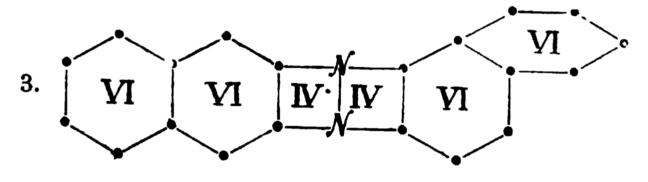
VI. Hexacyclische Systeme.



Chinoxalinderivat. B. XXIII, 843.

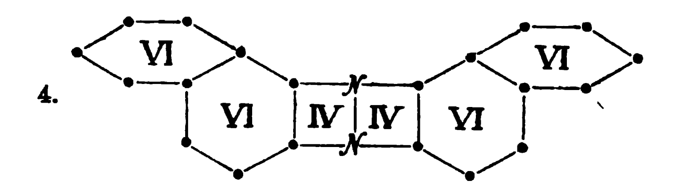


β-Naphtakridin. J. pr. [2], 35, 317.



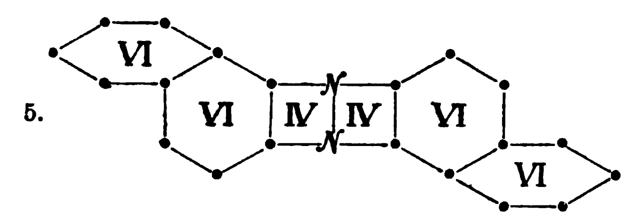
α-*β*, *β*-*β*-Naphtazin. B. XXVI, 186.

4.



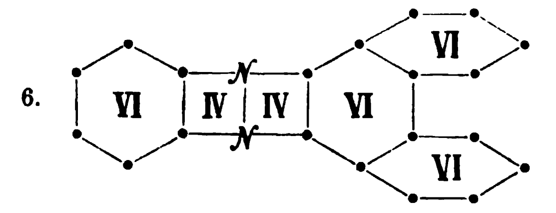
Sym. α-β-Naphtazin. B. XXIII, 1333; XXVI, 185.
Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch VIII, 548.

5.



As. α-β-Naphtazin.
A. 253, 29; 255, 147. — B. XIX, 2794; XXII, 3347; XXVI, 185. — Chem. N. 54, 321. Sch. J. No. 361.

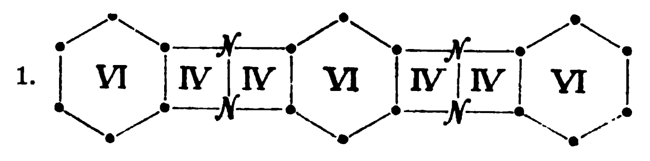
6.



Phenanthrazin. A. 237, 340. — B. XXI, 2951; XXIII, 1212.

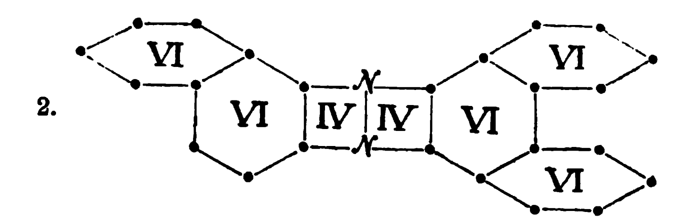
VII. Heptacyclische Systeme.

1.



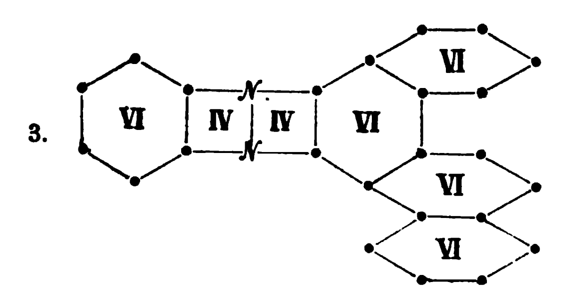
Indazin. Sch. J. No. 364.

2.



Naphtophenanthrazin-, Eurhodolderivate.
B. XVIII, 2426; XIX, 1719, 2792; XX, 1184, 3256; XXIII, 2545.

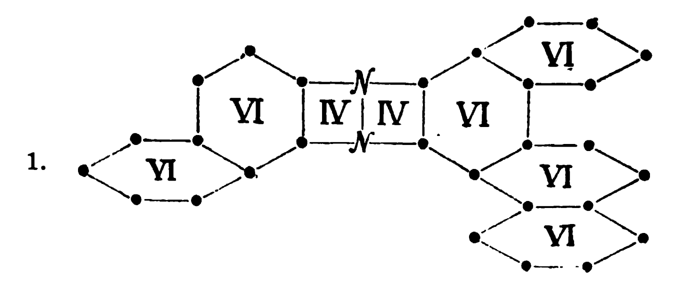
3.



Chrysophenazinderivat.
B. XX, 2444.

VIII. Oktocyclisches System.

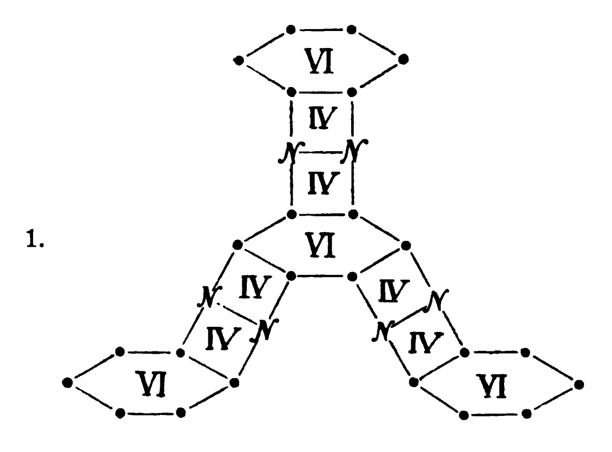
1.



Chrysonaphtazin.
B. XX, 2444.

IX. Dekacyclisches System.

1.

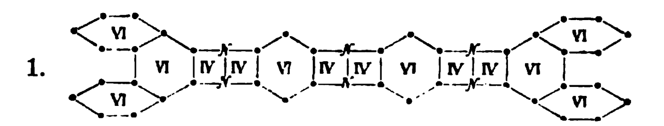


Rhodizonchinoxalinderivat.

B. XX, 325; XXI, 1229.

X. Tessarakaidekacyclisches System.

1.

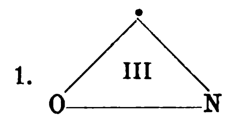


Phenanthrenchinon und Tetramidophenazin.

B. XXII, 450.

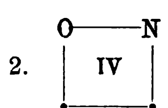
H. Organische heterocyclische Systeme, welche Sauerstoff und Stickstoff als Ringglieder enthalten.

I. Monocyclische Systeme.

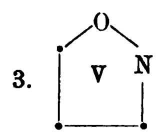


Dieses System wird in den sogenannten Stickstoffäthern gewisser Aldoxime angenommen.

Theoretisches: *Minunni* und *Corselli,* G. XXII, [2], 149. (Vgl. oben in dem Abschnitt über geometrische Isomerie). A. 273, 2 (woselbst Litteraturübersicht). — B. XXII, 617, 1433, 3109; XXV, 2594. — Bull. de l'acad. St. Pétersbourg [2] 34, 259. (Ref.: Zbl. 1892, I, 57.)



Betaïne. A. 182, 172. — B. XV, 1251, 2006; XX, 652; XXIII, 2609; XXV, 1729; XXVII, 168. — Bl. [3], IX, 237. — C. r. 95, 300; 104, 1520. — J. 1862, 333. — J. pr. [2], 43, 272.



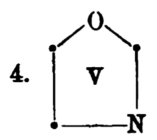
β-Betaïne; Isoxazole.

Nomenklatur und Theoretisches: *Claisen,* B. XXIV, 3905. — *Hantzsch* und *Miolati:* Einfluss der Kohlenwasserstoffradikale auf den Ringschluss. B. XXVI, 1690.

Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 838.

A. 266, 331. — B. XIII, 313; XVII, 812; XXI, 1150, 2178; XXIV, 131, 141, 233, 496, 858; XXV, 1721, 2157, 3469; XXVI,

997, 1690, 2849. — Bl. 50, 145; [3], 9, 577. — Chem. N. 63, 242. — G. XXIII [2], 80; 418. — J. pr. [2], 47, 127. — Zb. 1889, I, 10.

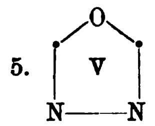


Oxazole.

Theoretisches: *Bamberger*, B. XXIV, 1761; *Claisen*, 3905.

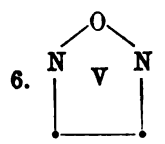
Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig*. 1892, 837.

A. 34, 190; 238, 354; 261, 135. — B. VI, 1117; XI, 2136; XVII, 2580; XX, 2578; XXI, 568, 924, 929, 944, 2193; XXII, 1151, 2221; XXIII, 1005, 2496; XXIV, 3219; XXV, 2383; XXVI, 1322. — Chem. N. 63, 242. — J. pr. [2] 31, 175; 35, 461; 44, 17. — Soc. 63, 469. — Zb. 1891, I, 14.



Biazolone.

Ringschlüsse. A. 252, 72. — B. XXI, 1244, 2458, 2461; XXIII, 2821; XXIV, 4179; XXVI, 1316, 2869, 2876.

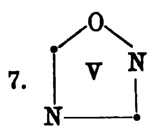


Furazane, Anhydride von Glyoximen.

Theoretisches: *Bamberger*, B. XXIV, 1761.

Sehr bemerkenswert ist die Umlagerung dieses Systems in das folgende beim Erhitzen (A. 264, 181).

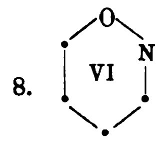
Ringschlüsse. A. 260, 101. — B. VI, 323; XXI, 810; XXIV, 1231, 3503; XXVI, 529; XXVII, 214. — G. XXII [1], 450.



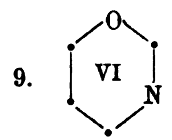
Azoxime.

Ringschlüsse. A. 252, 44. — B. XVII, 1694 ff, 2754; XVIII, 2578; XIX, 1481, 1509 ff., 1670; XX, 224 ff.; XXII, 1590, 1750,

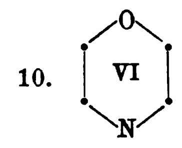
2399—2459, 2764—2793 ff., 2948—2984, 3124—3159; XXIV, 398, 814, 830 ff., 3441 ff., 3657—3677, 4176. — Zb. 1868, 1359.

8. 

Inneres Anhydrid der γ-Isonitrosovaleriansäure.
B. XX, 2672.

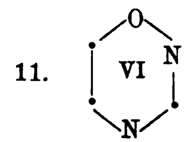
9. 

Pentoxazoline.
B. XXIII, 95; XXIV, 3214 ff., 4253.

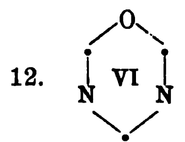
10. 

Oxazine; Morpholin.

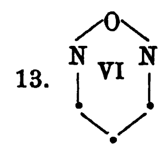
A. 259, 187; 273, 66. — B. XXI, 1668; XXII, 1119, 2084; XXV, 2272. — J. pr. [2], 40, 500. — M. XII, 85.

11. 

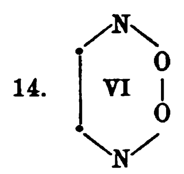
Amidoximglycolsäureeso-anhydrid.
B. XXII, 3162.

12. 

Carbanilidoprodukt des N-Benzylbenzaldoxims.
A. 273, 30.

13. 

Azoxazin, Diazoxin. B. XXVI, 999.

14. 

Glyoximhyperoxyde.

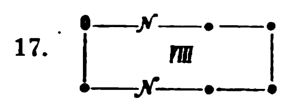
Theoretisches: *Michael*, J. pr. [2], 38, 37; *Hollemann*, B. XXIII, 3744; XXVI, 1403; *Scholl*, Habilitationsschrift, Zürich, 1892.

Ringschlüsse. B. XIX, 184, 1146; XXI, 804, 2837; XXII, 1593; XXIII, 3496; XXV, 717; XXVI, 593, 997. — G. XXII [2], 448; XXIII [1], 417, 436; [2], 21, 167. — Zb. 1892, I, 159, 588; II, 972.

---

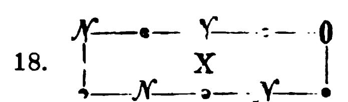
15. 16. 

Oxyisobutyryl-β-amidoisobuttersäurelactone.
B. XXV, 2333, 2338, 2340.

17. 

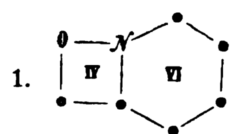
Diamidohexancarbonat. B. XXIII, 1546.

---

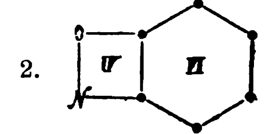
18. 

Benzuramidodiäpfelsäuretetraäthyläthen. G. XXIII [1], 397.

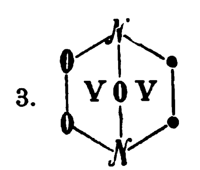
II. Dicyclische Systeme.

1. 

Anhydrid eines o-Amidophenols.
B. XIII, 246, 468. — Vgl. auch Am. XIII, 111 und *Kühling*, 1893, 81, 82.

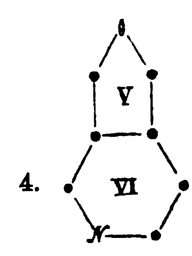
2. 

Picolinsäurebetaïn.
B. XIX, 37.

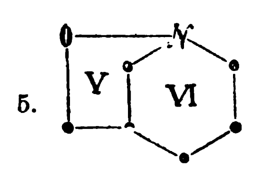
3. 

G. XXIII [2], 135.

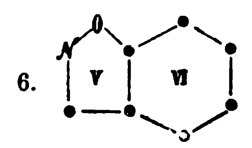
---

4. 

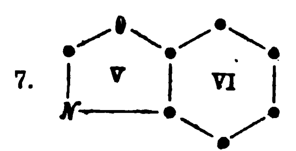
Cinchomeronsäureanhydrid.
M. X, 157.

5. 

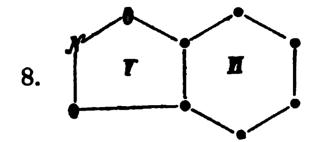
Betaïne der Pyridin-β-säuren.
B. XIX, 33, 35.

6. 

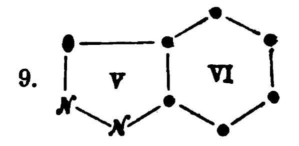
Benzoxazole, Indoxazene. Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 172. B. XXV, 1499, 3294; XXVI, 1250, 1657, 1689, 1745, 2455. — Soc. 63, 1346.

7. 

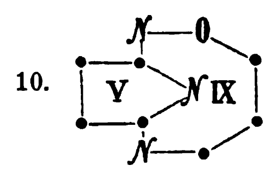
Methenyl-o-amidophenol.
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 160.
Ringschlüsse. A. 210, 384. — B. IX, 465, 1526; X, 1124; XI, 2264; XIV, 570; XVI, 1825 ff., 1989; XVII, 361; XIX, 2269, 2656; 2951; XX, 177, 2126; XXI, 3332; XXII, 3225; XXIII, 1047; XXV, 1499. — Bl. 25, 177. — G. XXI, 281. — J. pr. [2], 37, 28; 41, 331; 42, 442; 48, 446.

8. 

Diazoresorufin.
B. XV, 174; XVII, 1850 ff.
M. V, 608 ff.

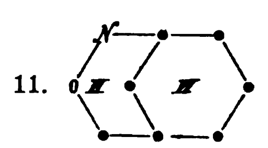
9. 

Diazoresorcinderivat.
A. 113, 312; 277, 212 (*Jacobson:* Theoretisches). — B. II, 52; XXI, 3333. — M. II, 327. Vgl. a. *Kühling,* 1893, 224.

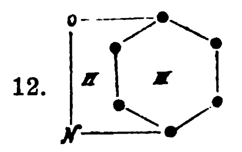
10. 

Succinimidinacetonylcarbonat: *Pinner,* 1892, 143.

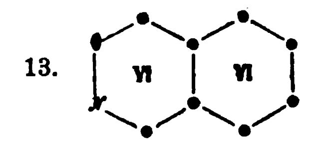
---

11. 

Benzbetaïn, welches beim Schmelzen eine interessante Umlagerung zeigt (s. u. den Abschnitt «Umlagerungen»). B. VI, 586; XXII, 2302.

12. 

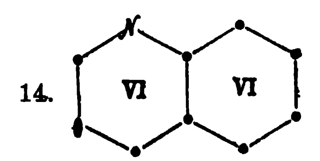
Derivate der p-Amidophenole.
B. VII, 809, 967; XVII, 213; XVIII, 2914; XIX, 315; XXI, 674, 887. — J. pr. [2], 8, 2. — M. IX, 133.

13. 

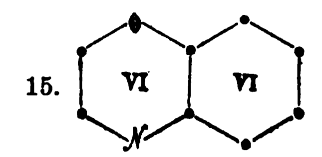
Derivate des Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrides.

A. 242, 250; 257, 99. — B. XVI, 1993; XVIII, 1259 ff.; 2449; XXIV, 2347; XXVI, 1795. — Zb. 1887, 511.

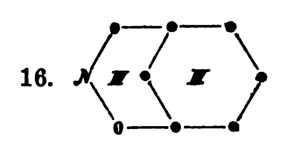
Hantzsch und *Miolati* verfolgten den Einfluss der Radikale auf die Leichtigkeit der Ringbildung: Ph. Ch. XI, 741.

14. 

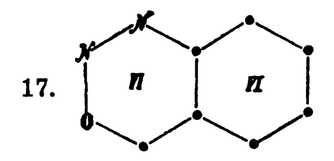
Isatosäure.
Ringschlüsse. B. XVI, 2576, 2585; XXII, 1677; XXV, 2979. Vgl. *Kühling,* 1893, 477, 478.

15. 

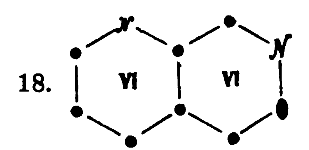
Phenmorpholin.
Ringschlüsse. B. XX, 1523, 1942; XXII, 2085; XXIII, 173. —J. pr. [2], 20, 288; 29, 178, 289.

16. 

β-Dichroïne. B. XXI, 249.

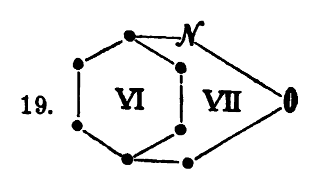
17. 

o-Diazobenzoësäurederivat. (?)
A. 135, 107. — B. V, 700; XVII, 604; XIX, 2299.

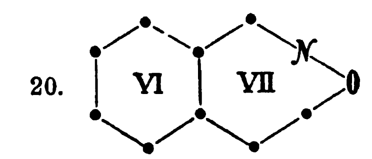
18. 

Oximanhydrid der Acetonicotinsäure. B. XXVI, 1512.

---

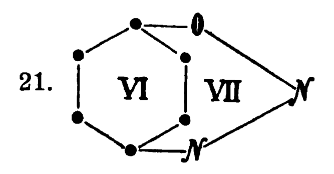
19. 

p-Benzbetaïn.
Am. VII, 195.

20. 

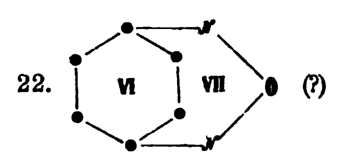
Lakton der β-Benzylphenylacetoxim-o-carbonsäure. B. XVIII, 2449.

21.



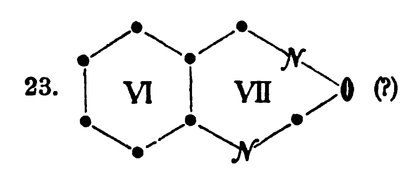
Derivate des p-Diazophenols.
A. 215, 238; 234, 32. — J. pr. [2], 33, 375.

22.



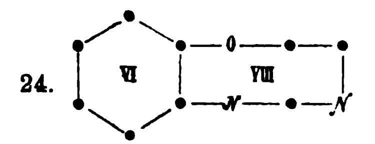
Nitrosobasen.
A. 255, 164; 263, 327.

23.



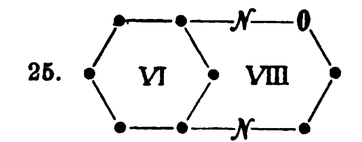
Dehydroacetyl-o-amidoacetophenonoxim.
B. XXVI, 1901.

24.



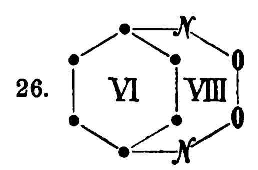
Derivat des o-Nitrophenolamidoäthyläthen. J. pr. [2], 24, 249.

25.



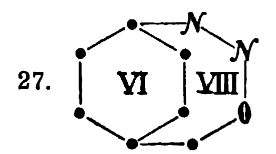
Derivat des m-Phenylenoxaminsäureamides. B. XVIII, 2408.

26.

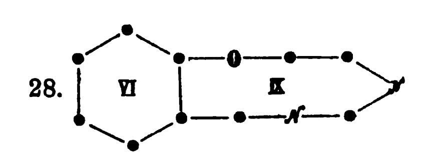


Derivat der p-Diazobenzoësäure.
A. 128, 164.

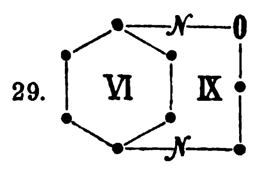
27.



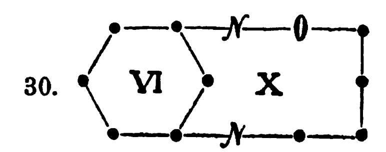
Dinitrosoprodukt.
B. XXI, 432.



Salicylsäurederivat der β-Uramidocrotonsäure. B. XXIV, 2963.

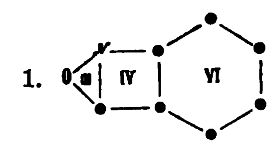


Derivat der p-Phenylenoxaminsäure. B. XVIII, 2409.

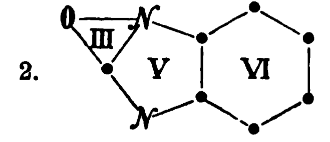


Derivat der m-Phenylensuccinaminsäure. B. XVIII, 2410.

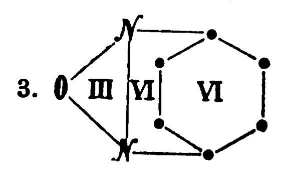
III. Tricyclische Systeme.



Anthroxanderivat.
B. XVI, 2222.
Vgl. *Kühling,* 1893, 171.

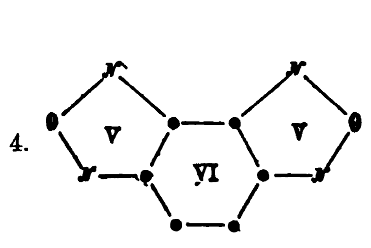


Oxisoäthenyldiamidobenzolderivat.
B. XXI, 2405; XXII, 1398; XXV, 872.
Vgl. *Kühling,* 1893, 209.



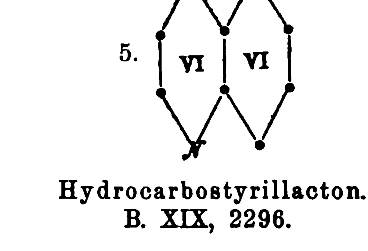
p-Nitrosaminoderivate.
A. 243, 372; 255, 146; 263, 300. — B. XIX, 2991; XX, 2477; XXI, 686, 733, 909.

4.



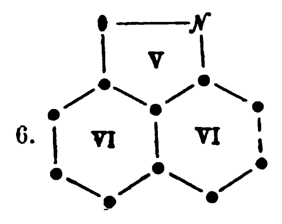
Dichinoyltetroximanhydrid.
B. XX, 1607; XXII, 3107.

5.



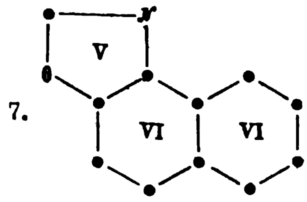
Hydrocarbostyrillacton.
B. XIX, 2296.

6.



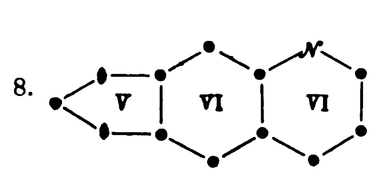
Indophenol.
Litteratur: Sch. J. No. 338.

7.



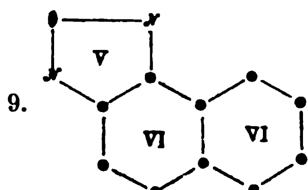
Amidonaphtolderivate.
B. XV, 1846; XVI, 1939; XXI, 418, 1196; XXII, 3241; XXV, 3433. Vgl. *Kühling,* 1893, 162.

8.



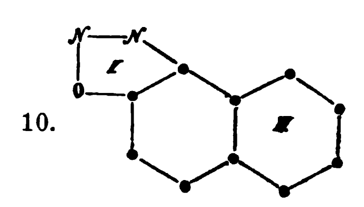
Dioxymethylenchinolinderivat.
B. XXIV, 623.

9.



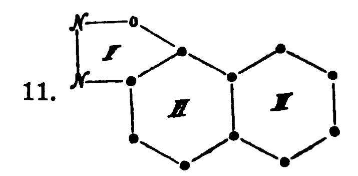
Naphtalindioximanhydrid.
B. XVII, 216, 803, 2067; XXVI, 2899.

10.

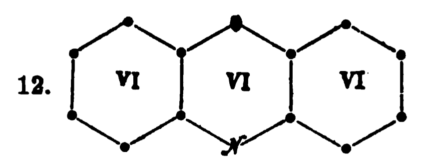


Diazonaphtolderivate.
B. XX, 2067; XXV, 427.

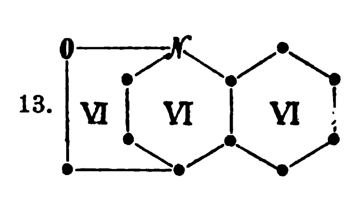
11.



Diazoxychinaldinanhydrid.
B. XXI, 1978.



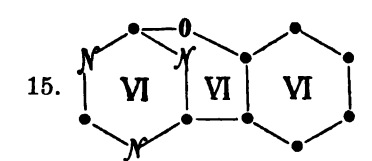
Phenazoxine; Oxazine. — Gallocyanin.
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 481.
B. XX, 942; XXII, 3035; XXIII, 735; XXV, 1055, 2998; XXVI, 2372. — Ch. R. XVIII, 3. — Jb. 1891, 471, 472.



Cinchoninsäurebetaïn.
A. 270, 347; 276, 269.

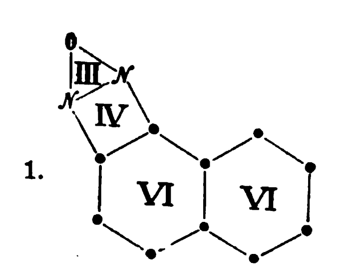
14.
N
O
VI
N
VI
VI

Diazonaphtolcarbonsäurederivat.
B. XX, 2701.

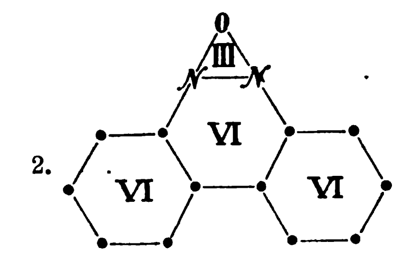


Salylkyanon. *Pinner,* 1892, 178.

IV. Tetracyclische Systeme.

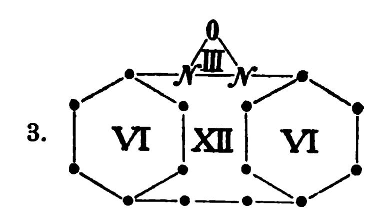


Nitrosonaphtalinderivate.
A. 255, 147. — B. XXI, 687; XXIV, 3081. — Vgl. *Kühling,* 1893, 225.



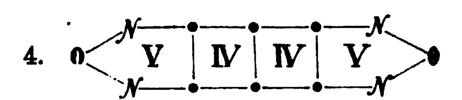
Azoxydiphenyl.
B. XXIV, 3082.

3.



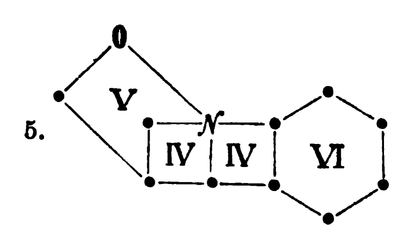
Sonnengelb. B. XIX, 3234. Sch. J. No. 16.

4.



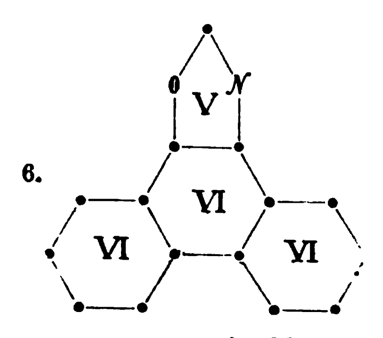
Toludichinoyltetroximanhydrid. B. XX, 1609.

5.



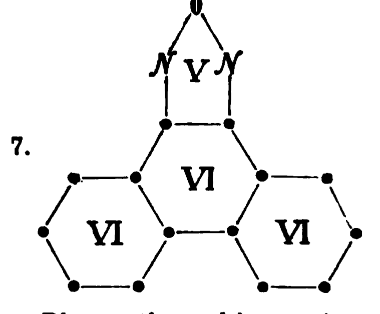
Chinolinbetaïn. B. XVIII, 364.

6.

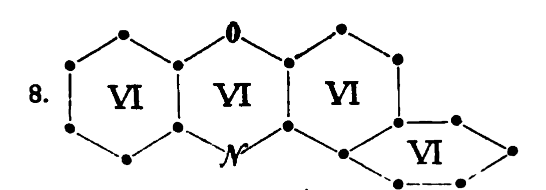


Amidophenanthrolderivat.
B. XXII, 3242. — Soc. 37, 668; 39, 225.

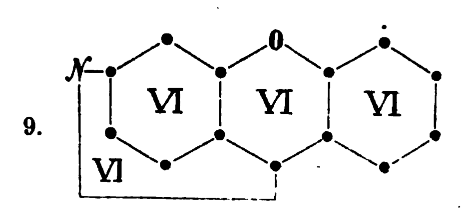
7.



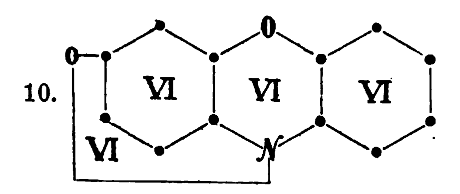
Phenanthrenchinonoximanhydrid.
B. XVI, 2178.



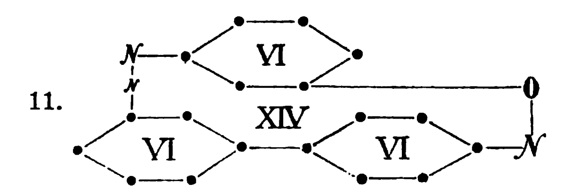
Neublau. B. XII, 2065; XXI, 1745; XXIII. 2247; XXV, 1055, 3000. — Jb. 1891, 469. — Sch. J. No. 342, 343, 344.



Pyronine. Sch. J. No. 261, 262. Vgl. Bemerkung p. 639, 699 sub No. 25.



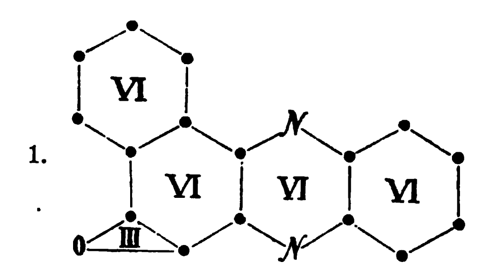
Resorcinblau. Sch. J. No. 347. Vgl. Bemerkung p. 639.



Azogrün. Sch. J. No. 273. Vgl. Bemerkung p. 639.

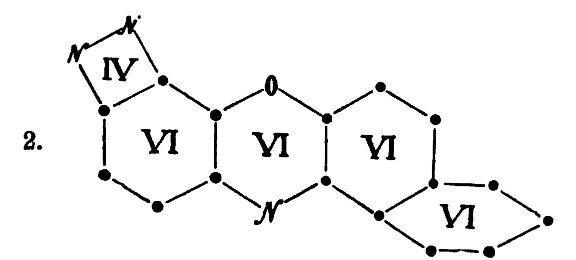
V. Pentacyclische Systeme.

1.



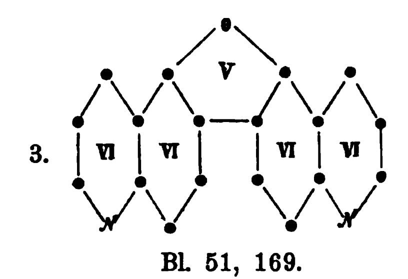
Naphtophenazinoxyd. B. XXVI, 617.

2.



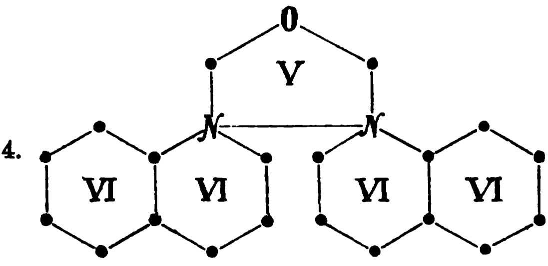
Cyanaminderivate. Zb. 1891, II, 784.

3.

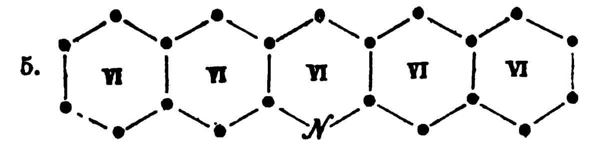


Bl. 51, 169.

4.

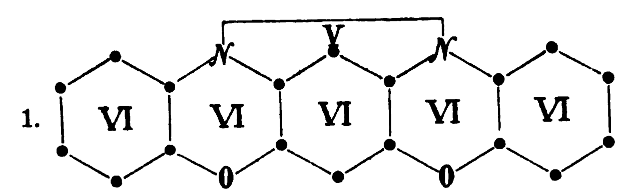


Methylencinchoximsäure. A. 270, 351; 276, 270. — J. pr. [2], 45, 253.



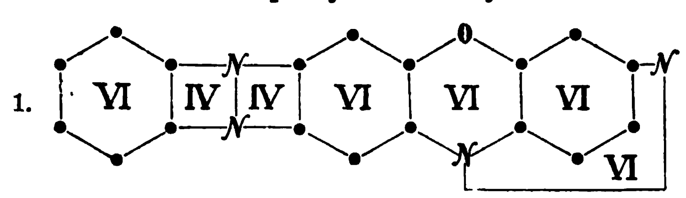
Oxydinaphtylamin. B. XIX, 2244.

VI. Hexacyclisches System.



Triphendioxazin. B. XXIII, 189.

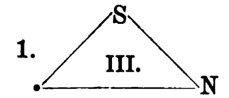
VII. Heptacyclisches System.



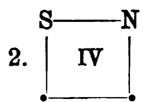
Echtschwarz. Sch. J. No. 345. Vgl. Bemerkung p. 639.

I. Organische heterocyclische Systeme, welche Schwefel und Stickstoff als Ringglieder enthalten.

I. Monocyclische Systeme.



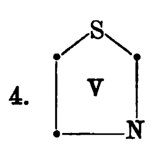
B. XIX, 396. Die Verbindung zersetzt sich fast explosionsartig. Vielleicht ist die Molekulargrösse die doppelte und der Ring ein sechsgliedriger.



Aethansulfimid.
B. XVIII, 870. — J. pr. [2], 34, 351.

3. S — N, IV

Methylenthioharnstoff.
B. XII, 89; XIV, 1486 ff.; XXIV, 1030, (R.) 821; XXV, 1456.

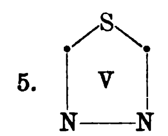


Nomenklatur: Thiazole. B. XII, 1144; XXIV, 3486; XXV, 60.

Theoretisches: B. XXII, 1145.

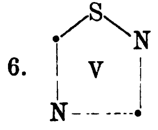
Ringschlüsse. Zusammenstellung: *Seelig,* 1892, 803, 809.

A. 207, 127; 249, 8, 36; 250, 275; 259, 230, 258; 261, 1, 137; 262, 83; 265, 108. — B. X, 1965; XII, 597; XIII, 1579; XIV, 1490, 1661 ff.; XV, 344 ff., 1310; XVI, 345; XVII, 424; XIX, 1823; XX, 3120; XXI, 938 ff., 967 ff., 1857, 1864, 2582; XXII, 1144, 2984—3001; XXIII, 158 ff., 964; XXIV, 262, 785, 1118, 1124, 3486; XXV, 60; XXVI, 1328, 1861. — Chem. N. 67, 238. — G. XXIII [1], 93, 575; [2], 438. — J. 1865, 525. — M. II, 775; VIII, 408; X, 75, 84. — Soc. 63, 815. — Zb. 1891, II, 23, 158.



Oiazthiole.

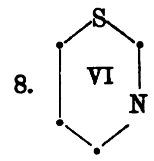
B. II, 646; XXIII, 357, 2827; XXIV, 4183 ff.; XXV, 1587; XXVI, 2873, 2877. — J. pr. [2] 44, 493. — Zb. 1892, II, 404.



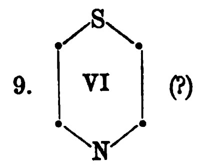
Miazthiole. B. XXIV, 389 ff., 3445; XXV, 1586.

7. N, V, S — S

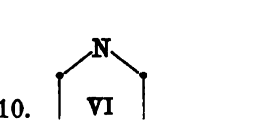
Thiurete. A. 275, 32. — B. XXVI, (R.) 646.



Penthiazolin.
B. XXIII, 91; XXIV, 3851; XXVI, 1077, 1861.

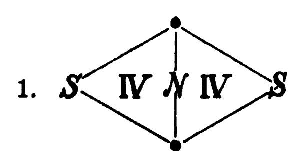


Thiodiglycolsäureimid.
A. 259, 188.

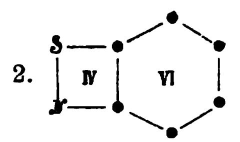


Thialdin. A. 61, 2. — B. XI, 1384, 1692; XIX, 1826, 2382.

II. Dicyclische Systeme.

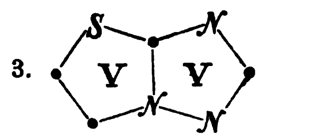


Andeutung der Existenz dieses Systems und der aus demselben resultierenden Stereoisomerie B. XXVI, 1684.

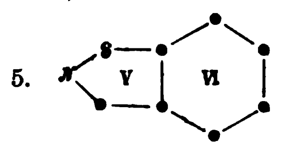


o-Sulfonimide. B. XX, 1534. — J. pr. [2], 48, 54.

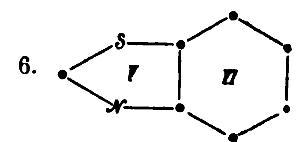
Cleve (l. c.) weist darauf hin, dass der Ringschluss zwischen Stickstoff und Schwefel nicht allein in der Orthostellung, sondern auch in der Meta- und Parastellung erfolgt.

3. 

Thiazoltriazol. A. 265, 121.

4. 

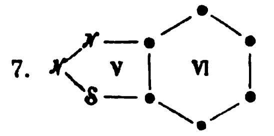
m-Sulfonimide. B. XX, 1534.

5. 

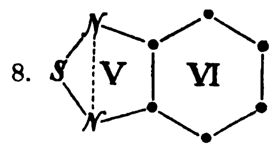
Benzoësäuresulfinid; Saccharin.
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 174.
Am. VIII, 167, 229. — B. XII, 469; XX, 1596; XXI, 242; XXV, 1740; XXVI, 2291. — Zb. 1889, II, 919.

6.

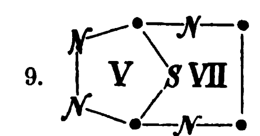
Benzthiazol. Zusammenstellung: *Ladenburg,* Handwörterbuch, VII, 167. — *Kühling,* 1893, 167.
A. 251, 6; 259, 302. — B. XI, 339; XII, 1127, 2359; XIII, 21, 1224, 1236; XIX, 1071, 1811; XX, 64, 1790, 1799, 1895; XXI, 2550; XXII, 907, 1064; XXIII, 157; XXIV, 1400; XXV, 3529. — Jb. 1892, 487. — Sch. J. No. 98 (Thiazolgelb); No. 384 (Thioflavin).

7. 

o-Phenylendiazosulfid.
Theoretisches: *Jacobson,* A. 277, 212 (ibid. Ringschlüsse).
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 227.
A. 251, 30. — B. XXI, 3104; XXII, 910.

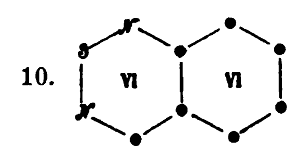
8. 

Piazthiole.
B. XXII, 2896; XXV, 501.
Vgl. *Kühling,* 1893, 228.

9. 

Diamidooiazthiolcyanidderivate. B. XXIII, 361 ff.

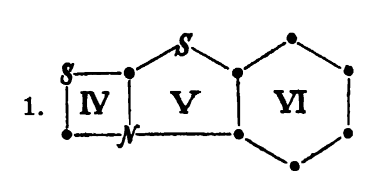
10.



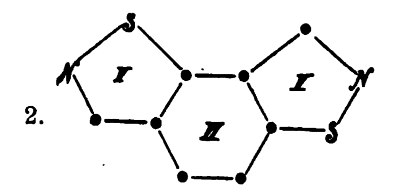
Anhydrobenzolsulfon-o-amidobenzamid. J. pr. [2], 44, 422.

III. Tricyclische Systeme.

1.



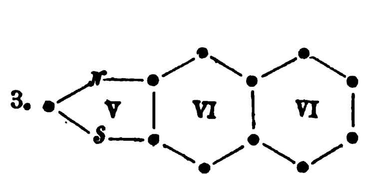
2.



Schwefel und Dimethylanilin. B. XX, 64.

Disulfoisophtalsäureimid. B. XXIII, 3115.

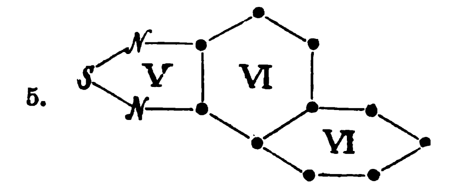
3.



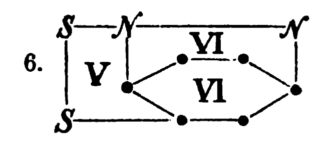
4. S V VI VI N

Thiocarbamidothionaphtole. B. XXIV, 1408.
Vgl. *Kühling*, 1893, 170.

5.

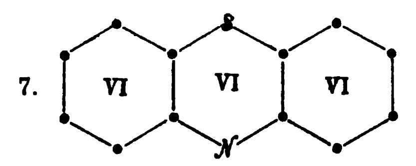


6.

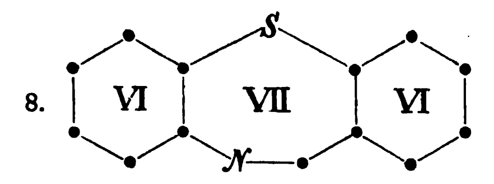


Naphtopiazthiol. B. XXIII, 1395.

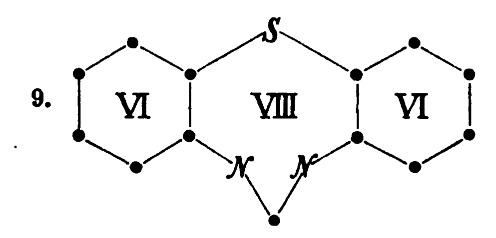
Methylenrot. A. 251, 8.
Vgl. Bemerkung p. 639.

7. 

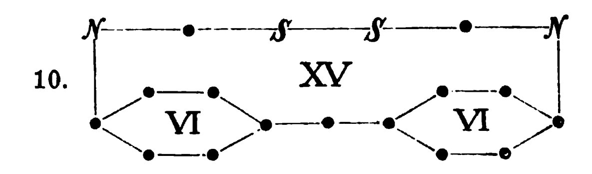
Thiazine.
Zusammenstellung: *Kühling,* 1893, 493. — *Ladenburg,* Handwörterbuch VII, 172. — Sch. J. No. 348 ff. — A. 230, 77 ff.; 274, 177. — B. XIX, 3255; XX, 933; XXI, 2063 ff.; XXIV, 2910. — Jb. 1891, 468.

8. 

Dehydrothiotoluidin. B. XXII, 973.

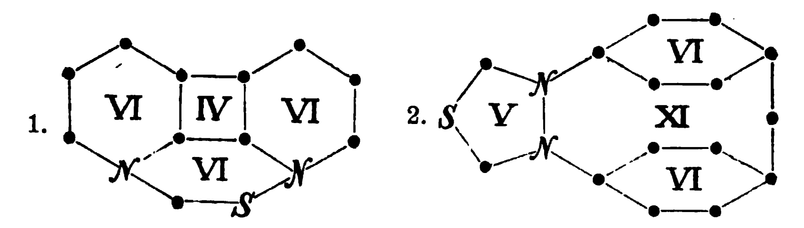
9. 

Thioditoluidinharnstoffderivat.
B. XX, 671. — Zb. 1887, 9. — Vgl. unten $(VI)_4$+XVI: p. 752 No. 3.

10. 

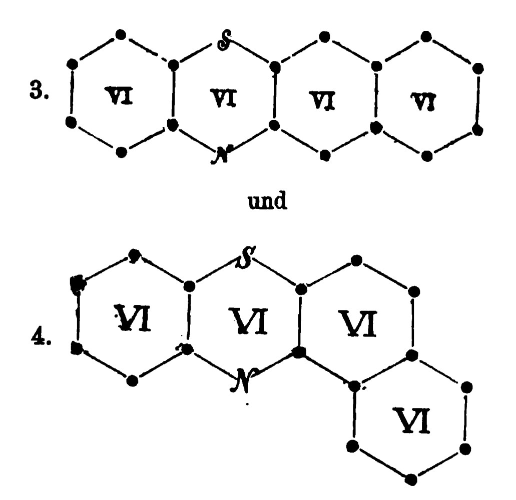
Lucius' Grün. B. XXIV, 1766. — Jb. 1891, 463.

IV. Tetracyclische Systeme.

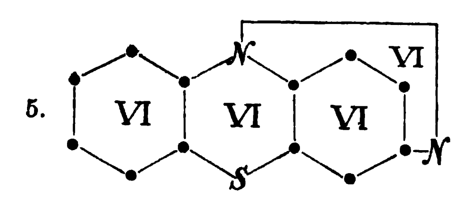


Schwefelkohlenstoff und Dipiperideïn. B. XXII, 1334.

Usèbe's Grün. B. XXIV, 1715.



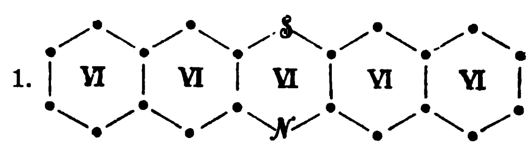
Thiophenylnaphtylamine. B. XXIII, 2468.



Lauth's Violett; Methylenblau etc.
A. 230, 103; 251, 1. — B. XX, 931. — Sch. J. No. 348 ff.

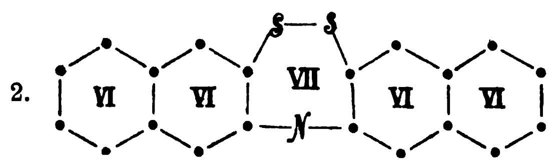
V. Pentacyclische Systeme.

1.



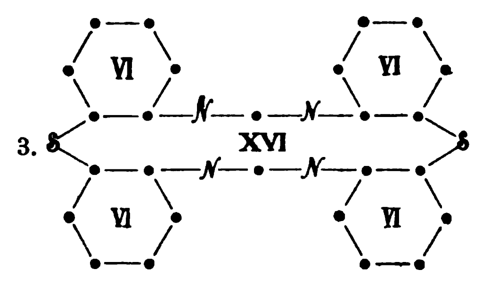
Thiodinaphtylamin. B. XIX, 2241; XXIII, 2458, 2468; XXIV, 2918.

2.



Dithio-β-Dinaphtylamin. B. XXI, 2807.

3.



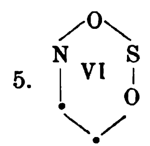
Derivate des Thio-p-toluidins (s. o. $(VI)_2$ + VIII p. 750, No. 9. Zb. 1887, 10, 301 ff.

K. Organische heterocyclische Systeme, welche Sauer-, Stickstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten.

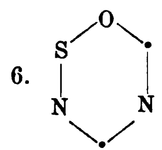
I. Monocyclische Systeme.

1. S O N V

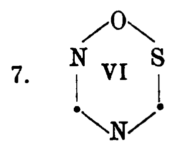
Taurobetaïn. H. 7, 36. — J. pr. [2], 31, 418.



Amidoäthylschwefelsäure. B. XXI, 2667.

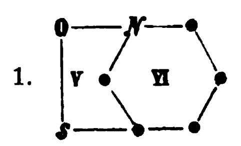


B. XXVI, 2837.

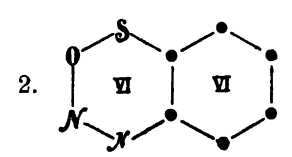


Benzoyl-Sulfobenzamidinsäureanhydrid. B. XXV, 464.

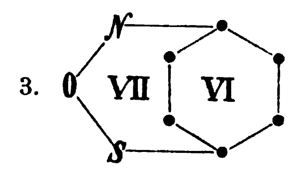
II. Dicyclische Systeme.



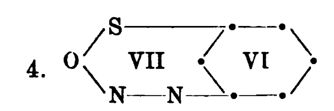
Pyridinsulfosäurederivat. B. XIX, 36.



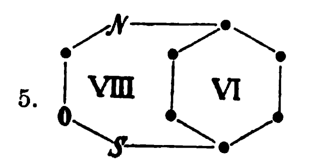
o-Diazobenzolsulfosäure. A. 187, 371; 198, 15. B. XIX, 138. Die Schliessung dieses Ringes ist auch in der Meta- und Parastellung ermöglicht. S. u. No. 4 und 6.



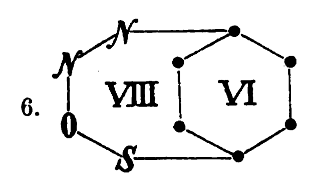
Derivat der p-Anilinsulfosäure. A. 274, 207 ff. — B. XII, 2116.



m-Diazobenzolsulfosäure. Zusammenstellung: *Kühling*, 1893, 611. A. 120, 156; 177, 88; 202, 351.

5. 

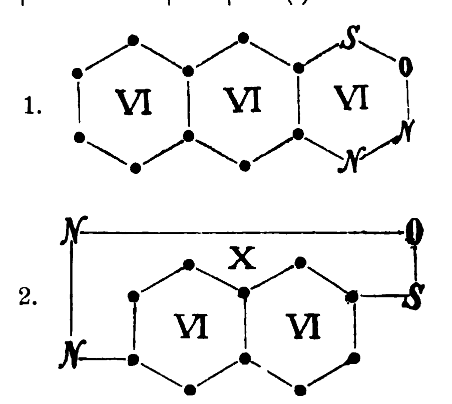
Thiocarbanilsulfonsäure-anhydrid.
B. XI, 2267.

6. 

p-Diazobenzolsulfosäure.
A. 120, 144. — B. XXI, 3221.

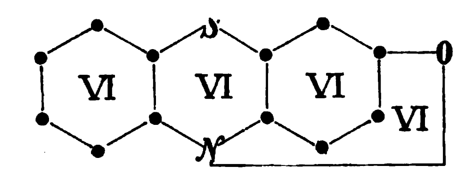
III. Tricyclische Systeme.

Dieselben sind in den Diazonaphtalinsulfosäuren enthalten. Z. B. VI+VI+VI bis VI+VI+X. (?)



A. 247, 329, 331. — B. XIX, 1716; XX, 80, 2102; XXI, 3265, 3272. —. Bl. 26, 241.

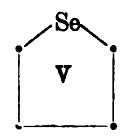
IV. Tetracyclische Systeme.



Derivate des Oxythiodiphenylamins. A. 230, 171, 173, 186; 251, 17. — Vgl. die Bemerkung p. 639.

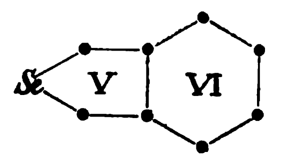
L. Organische heterocyclische Systeme, welche Selen als Ringglieder enthalten.

I. Monocyclisches System.



Selenophen. B. XVIII, 1326, 2255.

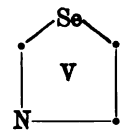
II. Dicyclisches System.



Selenophtalid. B. XXIV, 2565, 2569.

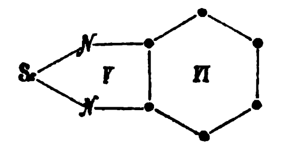
M. Organische heterocyclische Systeme, welche Selen und Stickstoff als Ringglieder enthalten.

I. Monocyclisches System.



Selenazolinderivate. A. 250, 304 ff. — B. XXIII, 1003; XXV, 3049.

II. Dicyclisches System.

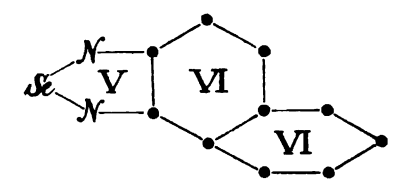


Piaselenole.

Theoretisches: Verteilung der zentrischen Bindungen: *Hinsberg*, A. 260, 50; *Bamberger* und *Walz*, B. XXIV, 2054.

Ringschlüsse: l. c. und B. XXII, 862, 866, 2895.

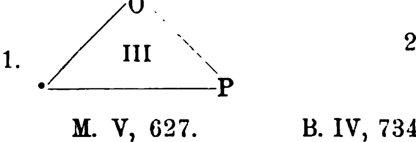
III. Tricyclisches System.



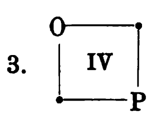
α-β-Naphtopiaselenol. B. XXII, 866.

N. Organische heterocyclische Systeme, welche Sauerstoff und Phosphor als Ringglieder enthalten.

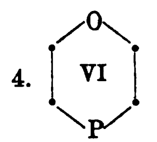
I. Monocyclische Systeme.



M. V, 627. B. IV, 734; XVIII, 899; XXVII, 274.

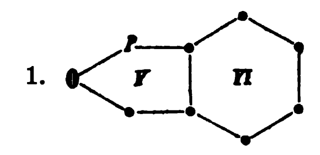
3. 

B. IV, 736. — J. 1862, 334.

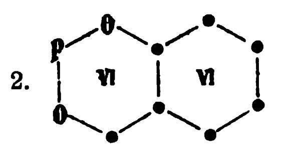
4. 

B. XXI, 336.

II. Dicyclische Systeme.

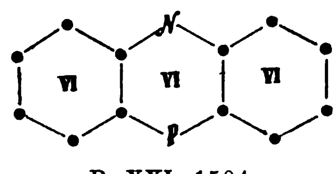
1. 

A. 109, 369; 228, 314; 239, 301. —
B. XIII, 465.

2. 

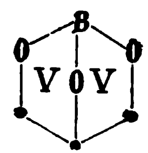
A. 145, 350.

O. Organisches heterocyclisches System, welches Stickstoff und Phosphor als Ringglied enthält.



B. XXI, 1504.

P. Organisches heterocyclisches System, welches Sauerstoff und Bor als Ringglieder enthält.



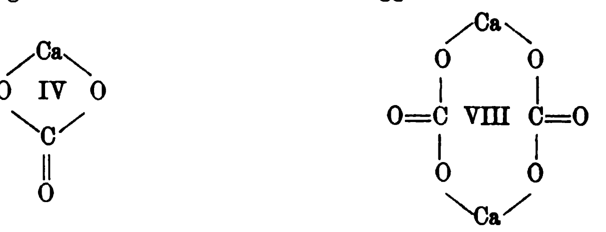
Glycerinborat. J. pr. [2] 18, 380. — Z. 1866, 147.

Q. Organische heterocyclische Systeme, welche Metalle als Ringglieder enthalten.

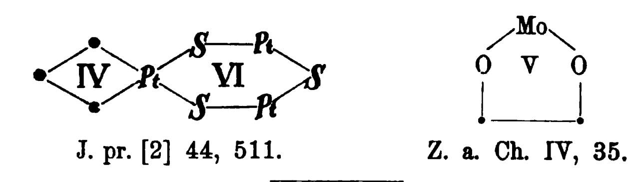
Hierher wären zu rechnen: Nickel- und Eisencarbonyl (vgl. Chem. N. 67. 95).



Ferner die Carbonate der mehrwertigen Metalle, von denen die Molekulargrösse und mithin die Zahl der Ringglieder unbekannt ist, z. B.:



Endlich gewisse Schwefel- und Molybdänverbindungen, z. B.:



J. pr. [2] 44, 511. Z. a. Ch. IV, 35.

II. Kapitel.

Intramolekulare Umlagerungen.

Da diejenigen Fälle, in welchen optische Aktivität in Frage kommt, schon oben (p. 156 ff.) ausführlich erörtert wurden, so seien hier nur diejenigen Vorgänge behandelt, welche auch, abgesehen von Aenderungen im Drehungsvermögen, Verschiedenheit des Ingredienzes und des Produktes zeigen.

Stereochemische Beziehungen lassen sich für die folgenden zwei Klassen von Umwandlungen geltend machen:

I. Platzwechsel; II. Bindungswechsel.

Der Platzwechsel kann wieder in verschiedener Weise stattfinden

1) als ein gegenseitiger mit Aenderung der Struktur z. B. (B. XIII. 246):

$$(CH_3)_3N\text{—}C_6H_4\text{—}O \text{ (ringförmig)} = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>N\text{—}C_6H_4\text{—}O\text{—}CH_3$$

2) als ein gegenseitiger ohne Aenderung der Struktur:

$$\begin{array}{c} H\text{—}C\text{—}COOH \\ \Vert \\ H\text{—}C\text{—}COOH \end{array} = \begin{array}{c} HO\text{—}CO\text{—}C\text{—}H \\ \Vert \\ H\text{—}C\text{—}COOH \end{array}$$

3) als ein einseitiger ohne Aenderung der Struktur:

$$\begin{array}{c} a\text{—}C\text{—}b \\ \Vert \\ N\text{—}c \end{array} = \begin{array}{c} a\text{—}C\text{—}b \\ \Vert \\ c\text{—}N \end{array}$$

Der Bindungswechsel würde in folgenden Fällen hier zu berücksichtigen sein:

4) Desmotropie:

$$\begin{array}{c} C{=}O \\ | \\ H{-}C{-}H \end{array} = \begin{array}{c} C{-}O{-}H \\ \| \\ C{-}H \end{array}$$

5) Verlegung der Doppelbindung

$$\begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} = \begin{array}{c} CH_2{=}C-COOH \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ H \end{array}$$

1) Der gegenseitige Platzwechsel mit Aenderung der Struktur tritt häufig in solchen Fällen ein, bei denen von einer Kollision der Kohlenwasserstoffreste gesprochen werden kann. In diesem Sinne stehen die hierher zu rechnenden Reaktionen im engen Zusammenhang mit den im vorigen Kapitel (s. p. 637) erwähnten Erschwerungen des Ringschlusses. Es seien hier folgende Fälle zitiert:

$$\begin{array}{c} H \\ C_6H_5-C \\ | \\ C_6H_5-C \\ H \end{array}\!\!>O \text{ bezw. } \begin{array}{c} H \quad\quad H \\ C_6H_5-C-O-C-C_6H_5 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5-C-O-C-C_6H_5 \\ H \quad\quad H \end{array} = \begin{array}{c} H \\ C_6H_5-C-C_6H_5 \\ | \\ H-C{=}O \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C \\ | \\ C_6H_5-C \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>O = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C-C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5-C{=}O \end{array}$$

An Stelle von

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C \\ | \\ CH_3-C \\ | \\ CH_3 \end{array}\!\!>O \text{ wird unter Umständen erhalten: } \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C{=}O \end{array}$$

Man sieht, dass in den Endprodukten in Folge der Aufhebung der Ringschliessung und des Eintritts einfacher Kohlenstoffbindung die-

jenigen Systeme erstehen, in welchen die angelagerten Radikale viel freier schwingen können, als in den unbeständigen dreigliedrigen Ringen, womit die schönste Uebereinstimmung mit dem Prinzip der «dynamischen Hypothese» sich ergiebt. Als letztere habe ich bekanntlich aufgestellt: dass diejenigen Konfigurationen bezw. Systeme als die begünstigten anzusehen sind, in welchen die dem System angehörenden Bestandteile unter den herrschenden Bedingungen am freiesten schwingen können (B. XXIV, 1087). Aber auch in Verbindungen mit offenen Ketten macht sich diese Kollision der Alkylgruppen geltend. So entsteht z. B. aus:

β-Trimethyläthylidenmilchsäure statt Trimethylacetaldehyd:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C=O \end{array}$$

Methylisopropylketon.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Schindler, M. XIII, 649.

Ferner aus

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2NH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} + NO_2H = N_2 + H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_2\cdot CH_3 \\ | \\ OH \end{array}$$

Tissin, A. ch. [6] 29, 321.

und aus $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5-C-CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$ höchst wahrscheinlich: $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_2H_5-C-OH \\ | \\ CH_2\cdot CH_3 \end{array}$

Eschert und *Freund,* B. XXVI, 2491.

Eine systematische Untersuchung der oben erwähnten Umlagerungen der Pinakolinderivate ist bisher nicht ausgeführt, doch scheint das Dimethyläthylenoxyd im Gegensatz zu dem Diphenyläthylenoxyd nicht

in den Aldehyd der Isobuttersäure übergeführt zu sein. Die relative Unbeständigkeit der obigen Systeme äussert sich auch in der verschieden grossen Energie, mit welcher dieselben Wasser addieren (s. u. Kapitel VI, Additionen).

Auch die Wanderung von Halogenatomen kann von demselben Gesichtspunkt aus betrachtet werden. Dass Bromatome sich möglichst weit von einander zu stellen streben ist bekannt (vgl. B. XXIV, 4227 und Jb. 1891, 179). Hier sei nur an die Umlagerung der α-Dibrompropionsäure (A. 171, 337) erinnert:

$$CH_3—\overset{\displaystyle Br}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—COOH \quad = \quad Br—CH_2—\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle Br}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—COOH$$

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass in der zweiten Formel die Bromatome ohne gegenseitige Störung freier schwingen können.

Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die Beziehung dieser Erklärungsart zu der so häufig zur Geltung gebrachten «Abstossung von negativ und negativ» bezw. «positiv und positiv» und der «Anziehung von positiv und negativ» eingegangen.

Ueber die Natur von «positiv» und «negativ» wissen wir fast nichts. *van't Hoff* äussert sich (Ansichten I, p. 145) gelegentlich der Besprechung der sauren Natur der Methylnitrolsäure folgendermassen:

«Die negative Nitrogruppe, welche beim Nitromethan ihren Charakter dem Kohlenstoff überträgt, hat jetzt denselben durch Kohlenstoff und Stickstoff dem Sauerstoff mitgeteilt, als wäre die negative Natur eine bestimmte Bewegungsart, die sich durch fortwährendes Zusammenstossen übertragen lässt.» In diesem Sinne kann man sich vorstellen, dass die in gleichem Sinne wirkenden Atome oder Gruppen (positive, negative) etwa auch in analogem Sinne zu schwingen streben. Daraus würde hervorgehen, dass sie für analoge Schwingungsbahnen analoger Räume bedürfen, und ihre gegenseitige Abstossung erklärt sich daraus, dass in gewissen Systemen die hierzu erforderlichen Räume durch die Schwingungen anderer Atome beansprucht sind.

2) Gegenseitiger Platzwechsel ohne Aenderung der Struktur wird in jenen Fällen angenommen, die das eigentliche Gebiet der stereochemischen Umlagerungen umfasst. Hier sind in der neueren Zeit Bestrebungen hervorgetreten, die Erscheinungen auf gemeinsame Ursachen zurückzuführen und insbesondere war es *A. v. Baeyer* (s. o. p. 121), welcher die Umlagerungen der folgenden Typen

```
    b           b
    |           |
a—C—c     ┌——C—c      b—C—c
    |     Ring |          ||
a—C—c     └——C—c      b—C—c
    |           |
    b           b      (1887, p. 30)
```

als analoge nachwies, während *Wislicenus* in Anlehnung an *van't Hoff* (s. o. p. 49) für die Körper mit Doppelbindung eine besondere Art der Umlagerung annahm.

Tritt dieselbe nämlich ein ohne Zuhilfenahme von chemischen Agentien, so kann sie als Platzwechsel (s. o. p. 67) oder als Lockerung, Drehung und Platzwechsel aufgefasst werden. Bei der Einwirkung von chemischen Agentien aber sollen Addition, Drehung und Abspaltung als Phasen des Umlagerungsprozesses aufgefasst werden, was durch folgendes Beispiel illustriert werden möge:

```
                              Br
                              |
H—C—COOH                   H—C—COOH
  ||         + HBr =          |
H—C—COOH                   H—C—COOH
                              |
                              H
Maleïnsäure              Brombernsteinsäure.

  Br                          Br
  |                           |
H—C—COOH                   H—C—COOH
  |          (Drehung) =      |
H—C—COOH                HOCO—C—H
  |                           |
  H                           H

     Br
     |
   H—C—COOH                                H—C—COOH
     |        (Abspaltung) = HBr +             ||
HOCO—C—H                                HOCO—C—H
     |
     H                                    Fumarsäure.
```

Liebermann (B. XXIII, 2513) formuliert die unter dem Einfluss physikalischer Agentien (Wärme, Licht) sich bei den Zimmtsäuren vollziehende Umlagerung folgendermassen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array}$$

Isozimmtsäure.

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_6H_5-C-H \\ | \\ CO-C-H \\ \diagdown O \diagup \end{array}$$

Anhydrid der α-Phenylmilchsäure.

Drehung dieses Systems zu

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-C_6H_5 \\ | \\ CO-C-H \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

Rückbildung der Doppelbindung:

$$\begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ CO_2H-C-H \end{array}$$

Werner (1891, 16) hat, wie oben (p. 131) mitgeteilt, von seiner Auffassung der Valenz aus ebenfalls eine Erklärung dieser Uebergänge zu geben versucht.

Diese verschiedenen Prinzipien, welche der Deutung der Umlagerungsreaktionen zu Grunde liegen, haben bisher noch nicht in Einklang gebracht werden können. Insbesondere stehen dem zwei Umstände hindernd im Wege. Einmal sind die hypothetischen Zwischenprodukte (z. B. Brombernsteinsäure) in vielen Fällen so beständig, dass die Möglichkeit ihres Uebergangs in die ungesättigten Derivate unter den Bedingungen der Umlagerungsreaktionen verneint werden muss. Zweitens sind die nach den «positiv-negativen» Beziehungen abgeleiteten «begünstigten» Konfigurationen in vielen Fällen gerade die unbeständigen.

A. v. Baeyer (A. 258, 183) deduzierte aus der relativen Beständigkeit der Anhydride der s-Dimethylbernsteinsäuren und der Hexahydrophtalsäuren, dass in den ersteren die Korrespondenz nicht im Sinne der *Wislicenus*'schen «positiv-negativen» Beziehungen (I), sondern nach dem Schema II anzunehmen sei.

I. *Wislicenus*

$$\text{Para}\quad \begin{array}{lll} CO_2H & CH_3 & H \\ | & | & | \\ CH_3 & CO_2H & H \end{array}$$

$$\text{Anti}\quad \begin{array}{lll} CO_2H & CH_3 & H \\ | & | & | \\ H & CO_2H & CH_3 \end{array}$$

II. *v. Baeyer*

$$\text{Para}\quad \begin{array}{lll} CO_2H & CH_3 & H \\ | & | & | \\ H & CH_3 & CO_2H \end{array}$$

$$\text{Anti}\quad \begin{array}{lll} CO_2H & CH_3 & H \\ | & | & | \\ CO_2H & CH_3 & CO_2H \end{array}$$

Dass das Anhydrid von II, Para, in das Anhydrid II, Anti, übergeht, führt *v. Baeyer* auf die Spannung zurück, die durch die grössere Entfernung der Carboxyle in der Paraform bei der Verkettung durch —O— besteht. Auch für die Umlagerung der Hydrobenzoïne macht er analoge Beziehungen geltend. Die Umkehr der Umlagerung unter dem Einfluss von Wasser oder verdünnten Säuren bei höherer Temperatur habe ich dann in weiterer Verfolgung des *v. Baeyer*'schen Gedankens auf Grund der oben (p. 122) wiedergegebenen drei Sätze zu erklären versucht. Aus diesen Sätzen ergeben sich (B. XXIV, 1088) folgende Forderungen, welche mit den Thatsachen der Umlagerungsprozesse und dem Befunde der stabilen Modifikationen, sowohl in der Reihe der gesättigten als der ungesättigten Dicarbonsäuren übereinstimmen:

a) Unter dem Einfluss der Alkylgruppen findet eine Annäherung der Carboxyle aneinander statt.

b) Wird durch irgend einen Einfluss (Wasserentziehung) Carboxyl noch weiter an Carboxyl genähert, so wird, sobald der die Annäherung erzwingende Grund wegfällt, Carboxyl von Carboxyl sich entfernen und zwar, wenn er von Alkylen keinen Widerstand erleidet, ohne Weiteres; kommt aber Carboxyl bei seiner Entfernung vom andern Carboxyl in die Nähe von Alkylen, so muss das Bestreben der Carboxyle sich möglichst weit voneinander zu stellen, wegen des entgegenwirkenden Einflusses der Alkyle, unterstützt werden (z. B. durch Druck), wenn es zur Umlagerung kommen soll.

Die von *Michael* (J. pr. [2] 46, 422) gegen die obige Auffassung der Konfigurationen gemachten Einwände, haben sich als hinfällig erwiesen (*C. A. Bischoff* und *Walden*, B. XXVI, 1459).

Obwohl in den letzten Jahren durch *Wislicenus* und seine Schüler, durch *Michael* und *Skraup* u. a. für die Körper mit Doppelbindung, durch *A. v. Baeyer* für die Ringgebilde und durch *Zelinsky*, mich u. a. für die gesättigten Dicarbonsäuren viel Material beigebracht wurde, welches im Einzelnen bei den verschiedenen Derivaten oben im Abschnitt über «geometrische Isomerie» aufgeführt ist, müssen doch noch nähere Untersuchungen unternommen werden, ehe eine definitive Klärung dieser Prozesse erwartet werden darf. Namentlich sind es drei Momente, die hierbei zu berücksichtigen sind: das quantitative Verhältnis, in welchem die Isomere nebeneinander sich bilden, die Zeit und die Höhe der Temperatur, die auf dieses Verhältnis von Einfluss ist. Schon die ersten Versuche in dieser Richtung (s. *Wislicenus*. Dekanatsschrift, Leipzig, 1890) zeigen diese Einflüsse auf das allerdeutlichste. Als Beispiele seien die beiden α- und die beiden β-Chlorcrotonsäuren erwähnt:

$$\begin{matrix} H-C-CH_3 \\ \| \\ Cl-C-COOH \end{matrix} \quad \text{bedeutend stabiler als} \quad \begin{matrix} CH_3-C-H \\ \| \\ Cl-C-COOH \end{matrix}$$

α-Chlorcrotonsäure = cis *α*-Chlorisocrotonsäure = trans

Temp.	Stunden	*α*-Chlorcrotonsäure		*α*-Chlorisocrotonsäure	
		bleibt cis	wird trans	wird cis	bleibt trans
160°	3	93,11 %	6,89 %	71,22 %	28,78 %
160°	5	92,60 %	7,40 %	76,23 %	23,76 %
160°	10	92,32 %	7,68 %	90,55 %	9,45 %

$$\begin{matrix} CH_3-C-Cl \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix} \quad \text{stabiler als} \quad \begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$

β-Chlorcrotonsäure = trans *β*-Chlorisocrotonsäure = cis

Temp.	Stunden	*β*-Chlorcrotonsäure		*β*-Chlorisocrotonsäure	
		bleibt cis	wird trans	wird trans	bleibt cis
150°	2	97,67 %	2,33 %	12,56 %	87,44 %
180°	1	39,15 %	60,85 %	13,50 %	86,50 %
180°	5	34,04 %	65,96 %	29,89 %	70,11 %

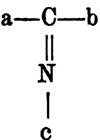
3) Einseitiger Platzwechsel ohne Aenderung der Struktur.

In diesen Fällen bleibt sowohl die Strukturreihenfolge als die geometrische Reihenfolge in gewissem Sinne erhalten und die Aenderung des Systems besteht im Wesentlichen nur in der relativ verschiedenen Entfernung eines Bestandteiles von den anderen. Insofern unterscheiden sich diese Fälle eigentlich schon in ihrem Wesen von den zuvorbesprochenen. Dies wird um so deutlicher, wenn man die denkbaren Gleichgewichtslagen in Betracht zieht:

$$\text{A.} \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ c-C-d \end{matrix} \qquad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ d-C-c \end{matrix}$$

$$\text{B.} \quad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ N-c \end{matrix} \qquad \begin{matrix} a-C-b \\ \| \\ c-N \end{matrix}$$

Bei A kommt hierfür zur Geltung das Verhältnis: (a:c) $\gtrless$ (b:d) und (a:d) $\gtrless$ (b:c), bei B dagegen: a $\gtrless$ (b:c) und b $\gtrless$ (a:c). Ist die Anziehung von c auf a und b im letzten Falle gleich gross, so wird die Mittellage resultieren:

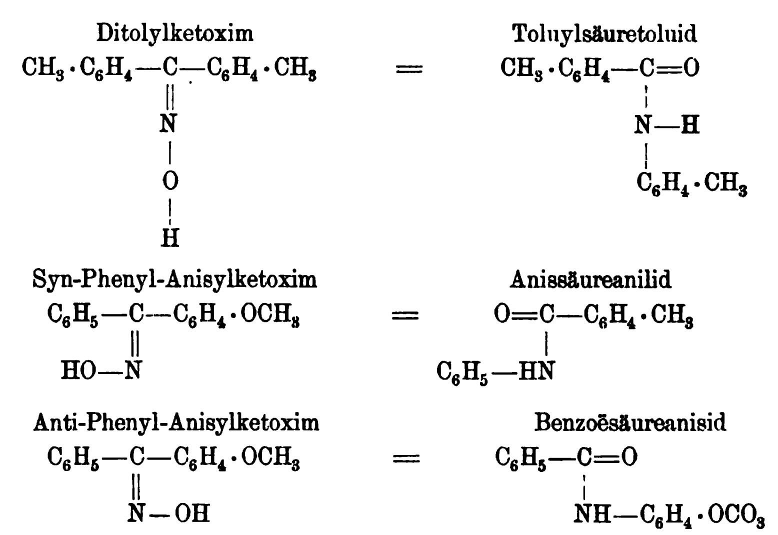


Vorläufig sind derartige Isomerie- und Umlagerungsfälle nur bei dem gezeichneten Schema bekannt und im Wesentlichen durch die Oxime und Hydrazone repräsentiert. Der hierfür von *Hantzsch* und *Werner* (s. o. p. 100) gegebenen Deutung liegt ein Prinzip zu Grunde, welches eine grosse Aehnlichkeit mit demjenigen besitzt, auf welchem die Hypothese von der dynamischen Isomerie aufgebaut wurde. Im Sinne der letzteren würden die sub B gezeichneten Isomeren folgendermassen zu definieren sein: In dem einen Falle schwingt c in der Nähe von b entfernt von a, im andern in der Nähe von a, entfernt von b. In diesem Sinne könnte dann auch nicht von einem Platzwechsel gesprochen werden, sondern genauer von einer Verlegung der Schwingungsbahn.

Um die hierhergehörenden Umlagerungen verstehen zu können, ist es zunächst erforderlich, sich klar zu machen, nach welchen Prinzipien die «stabile» und «labile» Modifikation der isomeren Körper speziell in der Gruppe der Oxime sich ableiten lassen.

Hantzsch (B. XXV, 2164) hat, wie oben (p. 138) schon mitgeteilt, eine Art von Skala aufgestellt, welche die in den asymmetrischen Oximen vorhandenen Radikale in der Reihe, in der sie die stärkste Anziehung (CH_2COOH) und die stärkste Abstossung (CH_3) auf das Oximhydroxyl ausüben, anordnet. Ferner kommen auch hier die Umstände in Betracht, unter welchen bald die eine, bald die andere Modifikation sich als die stabile erweist, selbst bei ein und demselben Gebilde, so dass man z. B. von einer «säurebeständigen» und einer «alkalibeständigen» Modifikation sprechen kann. Die hierhergehörenden Umlagerungen sind zum Teil sehr subtile Prozesse, die unter Umständen nicht in der ersten Phase stehen bleiben, sondern weiter schreiten, wobei sowol Zerfall einer Modifikation (siehe unter Kapitel VII) als eine Umlagerung mit gegenseitigem Platzwechsel unter Strukturänderung eintreten kann («*Beckmann*'sche Umlagerung»). [1]) Diese letztere Umlagerung zeigen auch die nicht in stereoisomeren Modifikationen auftretenden symmetrischen Oxime z. B. (B. XXIII, 2748)

[1]) Betrachtungen *Beckmann*'s über die hierbei in Betracht kommenden «katalytischen Wirkungen» s. B. XXVII, 300 ff.



Die bei der *Beckmann*'schen Umlagerung entstehenden Endprodukte sind, wie die Beispiele zeigen, strukturverschieden, je nach der Oximmodifikation, von welcher ausgegangen wurde. *Hantzsch* hat dies zur Bestimmnng der Konfiguration der stereoisomeren Oxime in zahlreichen Fällen verwertet. Je nach der Natur des die Umlagerung bewirkenden Agens: Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorpentachlorid und Wasser können noch leicht veränderliche Zwischenprodukte entstehen.

In analoger Weise wird die Umlagerung der Hydroximsäuren gedeutet und ihre Konfiguration bestimmt. Von den beiden α- und β-Aethylbenzhydroxim-(oxam-)säuren lagert sich nur die erstere (Aethylsynbenzhydroximsäure) in Phenylurethan um:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-O-C_2H_5 \\ \quad\ \ \| \\ HO-N \end{array} = \begin{array}{l} O{=}C-OC_2H_5 \\ \qquad | \\ C_6H_5-N-H \end{array}$$

während die zweite (Aethylantibenzhydroximsäure), in analoger Weise behandelt,

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-OC_2H_5 \\ \qquad\ \| \\ \qquad N-OH \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5-C-OC_2H_5 \\ \qquad\ \| \\ \qquad\ O \end{array} + H_2NOH$$

grösstenteils unverändert zurückgewonnen wird, zum kleinen Teil aber im Sinne der obigen Gleichung sich in Hydroxylamin und Benzoësäureester spaltet (B. XXV, 39). Auch einzelne der Dioxime sind einer analogen Umwandlung fähig. So gibt z. B. das stabilste Benzildioxim (Diphenylantiglyoxim) Oxanilid:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \quad \| \quad \| \\ HO{\cdot}N \;\; N{\cdot}OH \end{array} = \begin{array}{c} HO-C-C-OH \\ \quad \| \quad \| \\ C_6H_5{\cdot}N \;\; N{\cdot}C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} O=C-C=O \\ \quad | \quad | \\ C_6H_5{\cdot}HN \;\; NH{\cdot}C_6H_5 \end{array}$$

(Vgl. hierüber übrigens: *Beckmann* und *Köster,* A. 274, 34.)

Die wechselseitigen Uebergänge der stereoisomeren Oxime vollziehen sich je nach der Natur der angelagerten Radikale mit verschiedener Leichtigkeit. Auch hier ist der quantitative Verlauf des Umlagerungsprozesses sehr verschiedenartig; bald vollständig, bald unter Herstellung eines Gleichgewichtszustandes (vgl. die Uebersicht in «*Hantzsch,* Grundriss der Stereochemie», p. 121). — Von verschiedenem Einfluss ist ferner die Wirkung physikalischer und chemischer Agentien.

Die Wärme liefert zunächst Uebergänge der einen Form in die andere, bei höheren Graden findet man auch die Zersetzungsprodukte der nicht stabilen Modifikation, so dass der Uebergang ein wechselseitiger wird.

Die chemischen Einflüsse äussern sich wieder sehr verschiedenartig. So liefern beispielsweise aromatische Syn- und Anti-Aldoxime mit trockenem Salzsäuregas Chlorhydrate, welche durch Wasser die Anti-, durch Sodalösung die Synmodifikation erzeugen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array} + HCl = \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N-Cl \\ | \\ H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array} + HCl = \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ Cl-N-OH \\ | \\ H \end{array}$$

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N-Cl \\ | \\ H \end{array} \; (H_2O) = HCl + \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ Cl-N-OH \\ | \\ H \end{array} \; (Na_2CO_3) = HCl + \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

Auch bei den stereoisomeren Hydrazonen sind intramolekulare Umlagerungen beobachtet worden, so unter dem Einfluss von alkoho-

lischer Salzsäure, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid. Hierbei entsteht die stabile, höher schmelzende und schwerer lösliche Modifikation aus der labilen, niedriger schmelzenden und leichter löslichen. Umgekehrt geht die stabile bei der Zerlegung der Acetylchlorid-Additionsprodukte mit trockenem Ammoniak — allerdings zum kleinsten Teil — in die labile Form über.

Lachowix (M. XIV, 292) ist der Ansicht, dass der Anilin- und Phenylhydrazinrest einen grösseren Raum beansprucht, als die Oximgruppe und dass aus diesem Grunde kein Parallelismus in der Isomerie und in der Umlagerungsfähigkeit herrsche.

4) Für die Erscheinungen der Desmotropie sind bisher stereochemische Beziehungen nicht aufgestellt worden. Da die hierher gehörenden Umlagerungen jedoch im gewissen Sinne einen ähnlichen Verlauf zeigen wie die zuvor beschriebenen, so ist es nur eine Frage der Zeit, dass auch hier räumlich-dynamische Wirkungen erkannt werden, zumal wenn das Beobachtungsmaterial reichlicher vorhanden sein wird. Namentlich zwei Kategorien von Verbindungen sind in dieser Beziehung interessant:

$$\begin{array}{c} C{=}O \\ | \\ H{-}C{-}H \end{array} \quad \begin{array}{c} C{-}O{-}H \\ \| \\ H{-}C \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C{=}O \\ | \\ X{-}N{-}H \end{array} \quad \begin{array}{c} C{-}O{-}H \\ \| \\ X{-}N \end{array}$$

Die erstere Klasse ist in den Ketonsäurederivaten, die letztere in den Isoaniliden vertreten. Durch die Versuche von *Brühl* (B. XXV, 369) und *Perkin* (Chem. N. 65, 284; Soc. 61, 800), welche beide Forscher nach verschiedenen Methoden gearbeitet haben, ergiebt sich für die Ketonsäurederivate die Regel, dass bei niedriger Temperatur die Keto-, bei höherer die Hydroxyform die beständigere ist, so z. B. beim Acetessigester. Die Diketoverbindungen bestehen in zwei Formen. So bestehen z. B. bei gewöhnlicher Temperatur von

Acetylaceton	$CH_3CO{\cdot}CH_2{\cdot}CO{\cdot}CH_3$	80 % Dihydroxy-,	20 % Hydroxyderivat,
Methylaethylaceton	$CH_3CO{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO{\cdot}CH_3$	46,4 % Keton-,	53,6 % Hydroxyderivat,
Aethylacetylaceton	$CH_3CO{\cdot}CH(C_2H_5){\cdot}CO{\cdot}CH_3$	74,0 % Keton-,	26,0 % Hydroxyderivat,

Der Einfluss der Alkyle geht also dahin, dass die Ketoform durch die Zunahme der Grösse des Alkyls begünstigt wird, oder mit andern Worten: das Schwingungsbestreben der Alkyle verhindert bei gewöhnlicher Temperatur den Eintritt der Doppelbindung. Auf die Verschiebung dieser Verhältnisse ist naturgemäss der Einfluss der Tempe-

ratur von grosser Bedeutung (vgl. Kapitel I, Ringschliessung bei den Homologen der Lävulinsäure).

Was die Isoanilide betrifft, so kennt man vorläufig nur die Alkylprodukte in zwei Formen, die den obigen Schematen entsprechen, z. B.

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} NO_2 \cdot C_6H_4 - N - CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad H - C = O \end{array}$$

Fp. 70—71°.

$$\text{IIa.}\quad \begin{array}{c} NO_2 \cdot C_6H_4 - \mathbf{NH} \\ \| \\ H - \mathbf{C} - O - CH_3 \end{array} \quad (?) \qquad \text{IIb.}\quad \begin{array}{c} NO_2 \cdot C_6H_4 - \mathbf{N} \\ \| \\ CH_3 - O - \mathbf{C} - H \end{array} \quad (?)$$

Fp. 45°.

Comstock und *Wheeler* (Am. 13, 514) nehmen an, dass die Desmotropie schon bei der Salzbildung des Anilides eintritt, indem Natrium an den Stickstoff, Silber an den Sauerstoff tritt. Versuche, die im Gange sind, werden ergeben, ob nicht auch die freien Isoanilide in zwei Formen existieren, wobei es sich herausstellen wird, welche als die stabile und welche als die labile anzusehen ist[1]) und ob die den Formeln IIa, IIb entsprechenden Gebilde in geometrisch-isomeren Formen auftreten.

5) Die Verlegung der Doppelbindung ist in zahlreichen Fällen beobachtet worden. Auch bei dieser intramolekularen Umlagerung, bei welcher z. B. Wasserstoffatome wandern, sind ohne Zweifel räumliche Verhältnisse von Einfluss.

Wenn z. B. Citrakonsäure in Itakonsäure übergeht:

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - COOH \\ \| \\ H - C - COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 = C - COOH \\ | \\ H - C - COOH \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 = C - COOH \\ | \\ HOCO - C - H \\ | \\ H \end{array}$$

so kann der Grund hierfür in dem oben näher beleuchteten Bestreben der Carboxyle, getrennt d. h. möglichst weit von einander zu schwingen gesucht werden.

Wenn von den Angelicalaktonen (*Wolff,* A. 229, 283)

$$\begin{array}{c} CH_3 - C = CH - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 = C - CH_2 - CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{array}$$

---

1) *C. A. Bischoff* und *P. Wa*[illegible], B. XXVI, 1461.

das eine in das andere übergeht, so kann als Ursache dieses Uebergangs geltend gemacht werden, dass der fünfgliedrige Ring entweder in der gesättigten oder der ungesättigten Form die möglichste Ausgleichung der vorhandenen Spannungen aufweist. In welchem Sinne diese Frage zu entscheiden ist, kann erst nach der definitiven Klärung der Konstitution dieser beiden Verbindungen beantwortet werden.

Ein reiches Material für die Beurteilung der Stabilität ungesättigter isomerer Körper bieten die Untersuchungen von *Faworsky* (J. pr. [2] 37, 382, 531; 44, 208). Es isomerisiert sich

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot H \text{ zu } CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$$

$$C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot H \text{ zu } C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle CH \cdot C \equiv C \cdot H \text{ zu } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big\rangle C \equiv C \cdot CH_3$$

$$C_4H_9 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot H \text{ zu } C_4H_9 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$$

$$C_5H_{11} \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot H \text{ zu } C_5H_{11} \cdot C \equiv C \cdot CH_3$$

Aus der Betrachtung der angeführten Formeln ergiebt sich die Tendenz, die dreifache Bindung vom Ende der Molekel mehr nach der Mitte zu verlegen, d. h. das Bestreben nach der Erzeugung symmetrischer Gebilde, in denen die Gleichgewichtsbedingungen im mechanischen Sinne besser erfüllt sind.

Endlich werden die umfassenden Untersuchungen, welche *Fittig* in Aussicht gestellt hat (B. XXVI, 40), ergeben, ob bei den ungesättigten Säuren sich analoge Verhältnisse nachweisen lassen. In der That hat es den Anschein, als ob die sogenannten β-γ-ungesättigten Säuren die Tendenz haben, in die α-β-Derivate überzugehen:

$$\underset{}{R}—\underset{H}{\overset{}{C}} = \underset{H}{C}—CH_2—COOH \quad = \quad R—CH_2—\underset{H}{C} = \underset{H}{C}—COOH$$

Dieser Prozess ist aber durch die Wirkung des Wassers umkehrbar, es muss daher die Feststellung des Grenzverhältnisses abgewartet werden, ehe man die Schlüsse auf die Stabilität des einen oder andern Gebildes ziehen kann.

III. Kapitel.

Intermolekulare Umlagerungen.

Erst in neuerer Zeit sind die hierher gehörenden Reaktionen Gegenstand stereochemischer Spekulationen geworden. Naturgemäss ist daher dieses Gebiet noch wenig bebaut. Indess ist für einen bestimmten Typus schon ein etwas umfangreicheres Material geschaffen worden, welches wenigstens den Einfluss der Methylgruppe näher zu verfolgen gestattet. Das Schema

```
A                          A
|                          |
C—X  +  Y—C(N)  =  C—C(N)  +  X—Y
|                          |
B                          B
```

bezeichnet den normalen Verlauf der Verkettung zweier Ingredienzmolekeln, während das folgende:

```
A                          A—C(N)
|                          |
C—X  +  Y—C(N)  =  C          +  X—Y
|                          |
B                          B
```

den abnormen Verlauf darstellt, bei welchem eine Verlegung der Verkettungsstelle in der Molekel ACB stattfindet, was man als «Platzwechsel bei Verkettungen» charakterisieren kann.

Die bisher ausführlicher studierten Reaktionen beziehen sich hauptsächlich auf Fälle, in welchen A und B durch Methylgruppen vertreten sind. Die folgenden Beispiele mögen dies illustrieren:

1) α-Bromisobuttersäureester reagiert mit metallischem Silber nach zwei Richtungen:[1])

---

[1]) *Auwers* und *V. Meyer*, B. XXIII, 295.

a)

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -Br + Ag_2 + Br- & C & -CO_2C_2H_5 = \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ = Ag_2Br_2 + C_2H_5CO_2- & C & ———— & C & -CO_2C_2H_5 \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

b)

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -Br + Ag_2 + Br- & C & -CO_2C_2H_5 = \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CH_3 & \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ = Ag_2Br_2 + C_2H_5CO_2- & C & -CH_2- & C & -CO_2C_2H_5 \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & H & \end{array}$$

2) α-Bromisobuttersäureester und Natrium-Malonsäureester liefern der Hauptmenge nach den Ester der normalen Reaktionen a), in geringerer Menge den der Umlagerung entsprechenden b) [1])

a)

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & ——— & C & -H \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & \end{array}$$

b)

$$\begin{array}{rcccl} & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -CH_2- & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & CO_2C_2H_5 & \end{array}$$

Die Alkylsubstitute des Malonsäureesters liefern in alkoholischer Lösung am Kühler nur die der b)-Form entsprechenden abnormen Produkte, in Xylollösung im Autoklaven daneben auch die der a)-Form entsprechenden.

3) α-Bromisobuttersäureester und Natriumcyanpropionsäureester liefern ebenfalls die beiden Körper: [2])

---

[1]) *C. A. Bischoff* und *Jaunsnicker,* B. XXIII, 3399.

[2]) *C. A. Bischoff,* B. XXIV, 1083.

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & - & C & -CN \\ & | & & | & \\ & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -CH_2- & C & -CN \\ & | & & | & \\ & H & & CO_2C_2H_5 & \end{array}$$

4) α-Bromisobuttersäureester und Natriumacetessigester scheint überhaupt nur das abnorme Produkt und zwar noch dazu in sehr geringer Ausbeute zu geben: [1])

$$\begin{array}{ccccc} & CH_3 & & CO-CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -CH_2- & C & -H \\ & | & & | & \\ & H & & CO_2C_2H_5 & \end{array}$$

5) α-Bromisobuttersäureester und Natriumisobutenyltricarbonsäureester führt ebenfalls nicht zu dem normalen Produkt a), sondern in schlechter Ausbeute zu b) resp. c). [2])

a)

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & & CH_3 & \\ & | & & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & - & C & - & C & -CO_2C_2H_5 \\ & | & & | & & | & \\ & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & & CH_3 & \end{array}$$

b)

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & & CH_3 & \\ & | & & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & - & C & -CH_2- & C & -CO_2C_2H_5 \\ & | & & | & & | & \\ & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & & H & \end{array}$$

c)

$$\begin{array}{ccccccc} & CH_3 & & CO_2C_2H_5 & & CH_3 & \\ & | & & | & & | & \\ C_2H_5CO_2- & C & -CH_2- & C & -CH_2- & C & -CO_2C_2H_5 \\ & | & & | & & | & \\ & H & & CO_2C_2H_5 & & H & \end{array}$$

6) α-Bromisobuttersäure und Ammoniumsulfit liefern eine andere Sulfonisobuttersäure b) als Isobuttersäure und Chlorsulfonsäure a): [3])

---

[1]) *C. A. Bischoff* und *P. Walden*, B. XXVI, 1455.

[2]) *Walden*, Ph. Ch. X, 566.

[3]) *Andreasch*, M. VIII, 413.

a)
$$HOCO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-SO_3H$$

b)
$$HOCO-\underset{CH_2\cdot SO_3H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H$$

7) α-Bromisobuttersäureester und primäre aromatische Basen liefern nebeneinander zwei strukturisomere Derivate: [1])

$$C_2H_5CO_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-NH\cdot X \qquad C_2H_5CO_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2NH\cdot X$$

Vermutlich verhält sich Phenylhydrazin analog. [2])

8) Acetoncyanhydrin und Anilin reagieren ebenfalls im Sinne der zuvor beschriebenen Reaktionen. [3])

$$CN-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH + NH_2C_6H_5 = CN-\underset{CH_2NHC_6H_5}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-H + H_2O.$$

In Bezug auf den Mechanismus der Reaktionen ist geltend gemacht worden, dass in erster Linie ein Zerfall der Bromisobuttersäure in Methakrylsäure eintrete:

$$HCO_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-Br = HCO_2-\underset{CH_2}{\overset{CH_3}{\underset{\|}{\overset{|}{C}}}} + HBr$$

und es ist in der That in einzelnen Fällen gelungen, den Ester dieser Säure im Reaktionsgemisch nachzuweisen. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung könnte darin erblickt werden, dass es auch gelungen ist, durch Anlagerung von ungesättigten Estern z. B. an Natriumalonsäureesterderivate ähnliche Verkettungen wie die oben angeführten zu erreichen. Für die Erklärung des Umstandes aber, warum bald die abnorme, bald die normale Reaktion eintritt, genügt die Heranziehung des «positiv-negativen» Satzes von *Michael* (vgl. unten

[1]) *C. A. Bischoff* und *Mintz*, B. XXV, 2329 ff., *Walden*, Ph. Ch. X, 655.
[2]) Vgl. *Reissert*, B. XXV, 2705.
[3]) *Tiemann*, B. XV, 2041, *C. A. Bischoff* und *Mintz*, B. XXV, 2329.

Kapitel VI, «Additionen») nicht. Ich habe, auf dem Boden der «dynamischen Hypothese» stehend, sowohl diese Reaktionen,[1]) als die zuvor (Kapitel III) geschilderten intramolekularen Umlagerungen der symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, sowie die unten (Kapitel VIII: «Grenze allgemeiner Reaktionen») erwähnten Prozesse von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu deuten versucht. Der Verkettung gewisser Reste stellen sich hiernach Hindernisse in den Weg, die ihre Ursache in der Kollision einzelner Gruppen haben. Solche Kollisionen werden um so merklicher sein, wenn die betreffenden Gruppen räumlich nahe stehen, was in der sogenannten γ-Stellung (1, 4) in den mannigfachsten Gebilden zum Ausdruck kommt. Bei grösseren Komplexen, z. B. Phenyl u. s. w. in den aromatischen Aminen kann aber auch schon die α-Stellung zu räumlichen Kollisionen führen. Es ist wohl nicht überflüssig, hier zu bemerken, dass diese «Kollisionen», welche beispielsweise bei der Konstruktion der betreffenden Gebilde mit Hilfe der *Kekulé-Baeyer*'schen Modelle im Aneinanderstossen der Kugeln oder Valenzdrähte sich äussern, in der Wirklichkeit in einer Kollision der Schwingungsbahnen bestehen werden, oder dass im Sinne *Le Bel*'s in diesen Gebilden die Anhäufung einer gewissen Atomzahl an räumlich benachbarten Stellen dazu führen wird, dass einzelne derselben in den «Bereich der Repulsivzonen» (s. o. p. 99) der andern eindringen.

Nach dem Prinzip der dynamischen Hypothese entsteht ceteris paribus von zwei möglichen Gebilden dasjenige in grösserer Menge, welches für die betreffenden Versuchungsbedingungen, den Molekular-Bestandteilen die möglichst freien Schwingungen gestattet. Fertigt man sich ein geeignetes Modell an, so kann man sich, wenn man die Rotationen um die Valenzaxen ausführen lässt, von den etwa eintretenden Kollisionen leicht überzeugen und es muss mit der Zeit dazu kommen, den Verlauf abnormer Reaktionen ebenso vorherzusagen, wie man nach den Prinzipien der Strukturchemie den gewöhnlichen Verlauf der Reaktion im Voraus deuten kann. Ja, ich glaube sogar, dass man, wenn nur erst das Beobachtungsmaterial noch reichhaltiger sein wird, auf Grund der Natur der Endprodukte dazu kommen wird, die jetzt üblichen Modelle, die in Bezug auf die Entfernung der Atome von einander selbstverständlich ungenügend sind, auch nach dieser Richtung hin zu verbessern. Dass solche Modelle nur der Ueberlegung für das Auffinden der Probleme nachhelfen sollen und selbstverständlich keine weitere Bedeutung als eine symbolische besitzen, bedarf wohl keiner besonderen Betonung.

---

[1]) Vgl. B. XXIV, 1084.

IV. Kapitel.

Polymerisationen.

Es darf uns nicht wundern, dass die Erscheinungen der Polymerisation überhaupt noch wenig aufgeklärt sind und speziell eine Beleuchtung vom stereochemischen Standpunkt aus noch nicht erfahren haben, wenn wir in Betracht ziehen, dass sowohl die Molekulargrösse, als die Konstitution der hierher gehörenden verschiedenen Formen in den meisten Fällen unbekannt ist.

Ein Anfang ist indess auch hier schon gemacht. So führt *V. Meyer* (A. 180, 192) an, der Umstand, dass der Kohlenstoff eine grosse Anzahl von Atomen in der Molekel enthalte, liesse sich als eine Folge der nach den Ecken eines Tetraëders gerichteten Hauptanziehungsfähigkeit betrachten, da in diesem Falle niemals gänzliche Sättigung der gegenseitig gebundenen Kohlenstoffatome eintreten kann und somit eine starke Kondensation veranlasst wird (vgl. hierzu *van't Hoff:* Maandblaad v. Naturn. VI, 1, 50 und «Ansichten» I, p. 23).

In diesem Hinweis ist insofern ein Prinzip enthalten, als man den Grund dafür, dass sich reagierende Atome unter Umständen nicht in der Zweizahl zur geschlossenen Elementar-Molekel vereinigen, in den geometrischen Verhältnissen der Valenzwinkel suchen könnte. Vergleicht man aber z. B. den Kohlenstoff mit dem Stickstoff, so käme man zu dem Schluss, dass die Stickstoffgasmolekel N_2 sehr grosse Spannungen aufweisen müsste, da die Ablenkung der Valenzen aus den Winkeln von 120^0, wie man sie für das Ammoniak aufstellen könnte, eine sehr bedeutende sein müsste, was mit dem ganzen Verhalten des indifferenten Stickstoffes in Widerspruch steht. Ferner ist darauf hingewiesen worden, dass gewisse ungesättigte Verbindungen, so z. B. das Kohlenoxyd, gar keine Neigung zur Polymerisation zeigen. [1])

---

[1]) *Brühl,* B. XXIV, 657.

Eine Umschau auf dem Gebiet der der Polymerisation zuneigenden oder wenigstens fähigen Gebilde zeigt vorläufig nur folgendes: Polymerisationen treten ein

1) bei Körpern mit Doppelbindungen. Diese würden dann auf das Bestreben sich zu sättigen zurückgeführt werden müssen und wären in das Kapitel der Additionen zu verweisen.

2) Sehr weitgehend erscheint die Polymerisationsfähigkeit der Aldehyde. Auch ihr liegt offenbar das Additionsbestreben der Doppelbindung der Gruppe

$$C = O$$

zu Grunde. In den polymeren Produkten:

```
O——C          O-  C   O
|  |          |       |
C-- -O        C -- O- - C
```

scheinen sehr begünstigte Systeme vorzuliegen, da selbst der Eintritt von sechs Methylgruppen (Triisobutyraldehyd)[1]) das Zustandekommen des Ringes nicht irritiert.

3) Ganz anders aber liegen die Verhältnisse, wenn es sich um direkte Verkettung von Kohlenstoffatomen handelt. So wird z. B. nach *Reboul* (A. ch. [6] 14, 491) schon bei der Darstellung der Verbindung:

```
   O    CH2
   |    |
  H2C———CH2
```

der grössere Teil polymerisiert.

Es geht ferner in ein polymeres Produkt über die folgende Verbindung (*Przibytek,* J. r. G. XIX, 520):

```
  /CH2   CH2\
O<  |     |  >O
  \CH-- - CH/
```

Statt des Anhydrides I erhält man im folgenden Fall (s. o. Hydrobenzoïnanhydride, p. 463) die Form II:

---

[1]) *Fossek,* M. II, 616.

```
        H                       H     H
        |                       |     |
  C6H5—C\                C6H5—C—O—C—C6H5
I.      | >O           II.      |     |
  C6H5—C/                C6H5—C—O—C—C6H5
        |                       |     |
        H                       H     H
```

Und das Phenylenoxyd existiert nur in der bimeren Form:

```
     C              C     O     C
   /   \          /   \ /   \ /   \
  C     C        C     C     C     C
  |     |\       |     |     |     |
  |     | O      |     |     |     |
  |     |/       |     |     |     |
  C     C        C     C     C     C
   \   /          \   / \   / \   /
     C              C     O     C
```

Alles dies und noch andere Reaktionen können zurückgeführt werden auf das Bestreben, die in den drei- bezw. viergliedrigen Ringen vorhandenen Spannungen auszugleichen. In den letzten beiden Fällen scheint diese Ausgleichung schon im sechsgliedrigen Ring erreicht zu sein. Es giebt aber auch Beispiele, wo selbst der letztere noch unter bestimmten Verhältnissen unbeständig ist und auf diese Gruppe von Verbindungen sei hier zum Schluss noch hingewiesen, da sie die erste ist, welche sich für eine systematische Bearbeitung zur Erkenntnis der Grenzen dor Polymerisationsfähigkeit am geeignetsten erweist. [1])

a) Glykolide:

```
      /CH2                 /CH2—CO\
I. O<  |            II. O<         >O
      \C=O                 \CO—CH2/
```

I. nicht erhalten.

II. in der Kälte und in der Hitze im Vakuum beständig.

III. $(O \cdot CH_2CO)n$

bei gewissen Temperaturen und unter Druck aus II entstehend und beim Destillieren im Vakuum in dieses übergehend.

---

[1]) *Anschütz,* B. XV, 3511; A. 273, 101. — *C. A. Bischoff* und *Walden,* B. XXVI, 262.

b) Laktide.

I. $O\langle C(H)—CH, C{=}O\rangle$ (Ring: O, C(H)—CH, $C{=}O$)
nicht erhalten

II. $O\langle CH(CH_3)—CO, CO—CH(CH_3)\rangle O$
beständig

II. $(O{\cdot}CH(CH_3){\cdot}CO)n$
nicht erhalten

c) Derivate der Isobuttersäure

sind bisher nach keiner der Reaktionen, welche zu den vorigen Körpern geführt haben, erhalten worden. Hier äussern sich also folgende Wirkungen und Gegenwirkungen: Der Sauerstoff führt die Bildung eines möglichst gliederreichen Ringes herbei, die Methylgruppen im Laktid gestatten auch die Sechszahl, die Dimethylgruppen der Isobuttersäure unter den seither eingehaltenen Verhältnissen überhaupt keine Ringbildung. Auch hier lassen sich die so oft angewendeten Begriffe «Spannungen» und «Kollisionen» zu einer Auffassung der Vorgänge im mechanischen Sinne mit Erfolg verwerten. Weitere Studien müssen nun zeigen, wie sich die Phenylgruppen verhalten und ob auf analogem Weg wie das Gebilde

$$O\langle OC—C(C_6H_5)_2, (C_6H_5)_2C—CO\rangle O$$

(Ring: O; OC, $C\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}$; $^{C_6H_5}_{C_6H_5}\rangle C$, CO; O)

entstand, sich die Bildung des Tetramethylproduktes wird erreichen lassen.

Dass ausser der Zahl der angelagerten Atome auch die relative Stellung die Bildung von Polymeren beeinflusst, möge an folgenden Beispielen erläutert sein.

Akrylsäure: $H_2C{=}CH—COOH$ (H, H an C) als Methylester polymerisierbar.

$$\text{Methakrylsäure:}\quad \begin{matrix} H \\ | \\ C{=}C(CH_3){-}COOH \\ | \\ H \end{matrix} \quad \text{polymerisierbar.}$$

$$\text{Crotonsäure:}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C{=}CH{-}COOH \\ | \\ H \end{matrix} \quad \text{nicht polymerisiert.}$$ [1]

Die letztere Säure kann nur in ein öliges Kondensationsprodukt:

$$O\begin{cases} CO \cdot CH : CH \cdot CH_3 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH \end{cases}$$

verwandelt werden (*Thackrah*, Dissert. Leipzig 1891).

Solange die Molekulargrösse der polymeren Produkte unbekannt ist, muss die Frage nach der Konstitution der Körper und in Folge dessen auch diejenige nach der Art des Einflusses der einzelnen Gruppen auf die Verhinderung der Polymerisation ohne Antwort bleiben.

---

[1] « Ein Kondensationsprodukt der Krotonsäure, wie es das der Methakrylsäure ist, giebt es nicht. » Privatmitteilungen von *J. Wislicenus.*

V. Kapitel.

Substitutionen.

Eine spezielle Ausdehnung der stereochemischen Vorstellungen auf die Substitutionsvorgänge liegt bisher nicht vor. Gleichwohl lassen sich auch hier schon einige Beziehungen aus dem reichlich vorhandenen experimentellen Material aufstellen.

Bei Substitutionsvorgängen können die Substituenten der Regel nach dieselben Plätze einnehmen, wie die von ihnen verdrängten Atome. Ausnahmen treten jedoch in vielen Fällen auf. Diese lassen sich **erstens** als intramolekularer Platzwechsel (Aenderung der Konfiguration) auffassen. Als ein Beispiel sei hier angeführt die Substitution der Chloratome der α-β-Dichlorzimmtsäure durch Wasserstoff. Aus Phenylpropiolsäure und Chlor bildet sich die Cismodifikation:

$$\begin{array}{l} C-C_6H_5 \\ \| \! | \\ C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ | \\ Cl \end{array} = \begin{array}{c} Cl-C-C_6H_5 \\ \| \\ Cl-C-COOH \end{array}$$

Bei der Reduktion sollte entstehen Allozimmtsäure (I), es entsteht aber Zimmtsäure (II)

$$\text{I.} \begin{array}{c} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \qquad \text{II.} \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

Da die Reduktion sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, so hält *Nissen* (B. XXV, 2667) eine Umlagerung der erstgebildeten Allozimmtsäure in Zimmtsäure nicht für ausgeschlossen.

Zweitens kann bei Substitutionen intramolekularer Platzwechsel mit Aenderung der Struktur erfolgen. Dahin gehören mehrfache Beobachtungen in der aromatischen Reihe. Wir werden am Schluss dieses Kapitels sehen, wie man die «begünstigten Substitutionsorte» speziell beim Benzol aus der dynamischen Hypothese ableiten kann.

Drittens gehören hierher die Fälle, welche wir oben (s. p. 773) als intermolekularen Platzwechsel bei Verkettungen besprochen haben.

Dort ist ebenfalls darauf hingewiesen worden, dass räumlich-dynamische Verhältnisse es erklären, warum z. B. das Brom der α-Bromisobuttersäure unter gewissen Umständen nicht direkt substituiert wird, sondern der Substituent in die β-Stellung eintritt.

Hier sollen uns nun noch jene Fälle, die ja die Regel bilden, beschäftigen, bei denen keinerlei Umlagerung in Betracht kommt.

Vielfach ist schon darauf hingewiesen worden, wie weit Substitutionsvorgänge durch die Natur der am Substitutionsprozess selbst nicht direkt beteiligten Molekularbestandteile beeinflusst werden.

Wir haben oben (S. 111) die Ausführungen *Kehrmann's* erwähnt. Der Genannte sucht insbesondere die «Grösse der Gruppen» in ihrem Einfluss aufzuklären. Sein Gedankengang wird durch folgendes Beispiel (J. pr. [2] 42, 141) illustriert:

Aus Resorcin und Diazobenzolsalz entsteht in essigsaurer Lösung das Gebilde I, in alkalischer Lösung das Isomere (II)

I. OH; —N=N—C_6H_5; —OH; N=N—C_6H_5

II. OH; C_6H_5—N=N—; —OH; N=N—C_6H_5

Im letzten Falle reagiert nicht das freie Resorcin (OH), sondern das Kaliumsalz (OK). «Die Vergrösserung der Hydroxylgruppe infolge der Ersetzung von Hydroxylwasserstoff durch Kalium reicht hin, den Ersatz des zwischen beiden Hydroxylen befindlichen Wasserstoffs zu verhindern, so dass anstatt dieses nur der Para-Wasserstoff ausgetauscht wird». Auch die Ersetzung des Hydroxylwasserstoffs durch einen negativen (sauren) Rest übt denselben Einfluss. So liefert Resorcin das Nitroprodukt I, Diacetylresorcin dagegen das Produkt II.

I. OH; —NO_2; —OH; NO_2

II. O·CO·CH_3; NO_2—; —O·CO·CH_3; NO_2

Die Substitution von Wasserstoff in den Körpern mit offenen Ketten eignet sich am besten um die geometrischen Konsequenzen der dynamischen Hypothese zu ziehen. Wir müssen zuvor betonen, dass die Halogene in manche Verbindungen leicht, in andere schwer für Wasserstoff eingeführt werden können. Der oben entwickelte Gedanke *Kekulé's* (s. o. p. 8, 9), dass eine Substitution nur eintreten kann, wenn der Substituent an den betreffenden Ort zu gelangen nicht verhindert wird, ist von mir schon (B. XXIII, 1933) verwertet worden zur Erklärung einiger Beobachtungen bei dem Ersatz von Wasserstoffatomen der Derivate des Malonsäureesters. Ich muss hier bemerken, dass ich damals von der *Kekulé*'schen Ausführung noch keine Kenntnis hatte, also unabhängig von seinen Ueberlegungen zu einem ähnlichen Schluss gekommen bin. Die Thatsache, dass z. B. beim Chlorieren des Toluols in der Hitze die Kernwasserstoffe vor der Substitution geschützt sind, lässt sich nach *Grübler* (l. c.) so erklären, dass in der Hitze die Wasserstoffatome der Seitenkette in so weit ausgedehnten Bahnen schwingen, dass dieselben das Eindringen der Chlormolekel in die Anziehungssphäre der Kernwasserstoffe verhindern. —

Die leichte Ersetzbarkeit der sog. α-Wasserstoffatome der Fettsäuren führt *Werner* (1891, 39) auf Grund seiner Vorstellungen über die Affinität und Valenz (s. o. p. 130) darauf zurück, dass die Karboxylgruppe nur mit einem geringen Quantum von Affinität an das benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist und in folge dessen an diesem Kohlenstoffatome eine grössere Menge von Affinität zur Bindung anderer Atome zur Verfügung bleibt.

V. Meyer (B. XXV, 3312) fordert, dass man bei derartigen Ueberlegungen nicht das Karboxyl, sondern vielmehr das Hydroxyl betrachten müsse. Vergleicht man die von ihm erhaltenen Resultate, welche bei der Halogenisation von Alkylhaloïden erhalten wurden, mit den bei der Halogenisierung der Fettsäuren gewonnenen, so ergiebt sich in der That, dass das Hydroxyl als der negative, dem Halogen vergleichbare Atomkomplex sich darstellt. Ich will nun versuchen, die Thatsache, dass der Eintritt eines Halogenatoms in die Fettsäuren in der sogenannten α-Stelle, der Eintritt des zweiten Halogenatoms in die Alkylhaloïde in der β-Stellung erfolgt, auf Grund des Prinzipes der dynamischen Hypothese zu erklären, beziehungsweise die Uebereinstimmung der Forderungen der letzteren mit den Thatsachen zu zeigen.

Bei Ausschluss höherer Temperatur erfolgen die Reaktionen im Sinne des Schemas I:

$$\mathrm{I}\quad \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{O-H} \end{array} + \mathrm{Br_2} = \mathrm{HBr} + \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH\cdot Br}\\ |\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{O-H} \end{array} ; \quad \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{Br} \end{array} + \mathrm{Br_2} = \mathrm{HBr} + \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH\cdot Br}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{Br} \end{array}$$

und n i c h t im folgenden Sinne:

$$\mathrm{II}\quad \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{OH} \end{array} + \mathrm{Br_2} = \mathrm{HBr} + \begin{array}{l} \mathrm{CH_2Br}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CO}\\ |\\ \mathrm{OH} \end{array} ; \quad \begin{array}{l} \mathrm{CH_3}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{Br} \end{array} + \mathrm{Br_2} = \mathrm{HBr} + \begin{array}{l} \mathrm{CH_2\cdot Br}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{CH_2}\\ |\\ \mathrm{Br} \end{array}$$

Die dynamische Hypothese fordert, dass caeteris paribus von den denkbaren Isomeren jenes als das begünstigte ausschliesslich oder in überwiegender Menge gebildet wird, in welchem die Molekularbestandteile die freiesten Schwingungen ausführen können. Die Freiheit dieser Schwingungen wird beeinträchtigt (Kollisionen), wenn gleichartige Atome, die ja analoge Schwingungsbahnen beanspruchen, in zu grosse Nähe zu einander gebracht werden. Diese (hier die Bromatome) werden danach die grösstmöglichste Entfernung von einander einzuhalten suchen, was gewöhnlich so ausgedrückt wird: sie stossen sich ab.

Es gilt nun den geometrischen Nachweis zu führen, dass der Eintritt des Broms in die α-Stelle der Säure und in die M e t h y l e n-gruppe des Propylbromides in der That der relativ grössten Entfernung der Hydroxylgruppe bezw. des einen Bromatomes von dem eintretenden anderen Bromatom entspricht. Für den ersten Blick will dem Strukturchemiker das befremdend vorkommen, dass die β-Wasserstoffatome der Fettsäuren n ä h e r an dem Hydroxyl sein sollen als die α-Wasserstoffatome. Auch die *Kekulé-Baeyer*'schen Modelle gestatten keine Veranschaulichung der hier in Betracht kommenden Verhältnisse, da sie zu g r o s s e Differenzen zwischen den Entfernungen: — Kohlenstoff von Kohlenstoff — und — Kohlenstoff von Wasserstoff — darstellen.

Nehmen wir nun an, dass die Stellen, welche die Halogenatome oder das Hydroxyl der Säuren einnehmen, ebensoweit von dem Kohlenstoffatom, welches diese Bestandteile bindet, entfernt seien, wie die Kohlenstoffatome von einander, so zeigen die folgenden beiden Schemata deutlich, dass die in Betracht kommenden Stellen α und β in Fig. 242 weiter von einander entfernt sind als in Fig. 243:

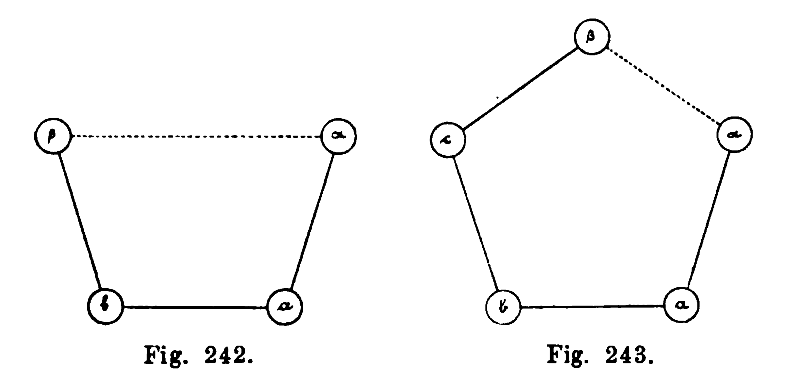


Fig. 242. Fig. 243.

a, b, c bedeuten die Kohlenstoffatome, a—b entspricht der sogenannten α-, a—c der sogenannten β-Stellung. α sei das Bromatom bezw. das Hydroxyl, β die Stelle, welche das substituierende Atom aufsucht.

Setzen wir a—b = b—c = 1,0000, so ist

in Fig. 242: α(a—b)—β = 1,6003,
in Fig. 243: α(a—b—c)—β = 0,9679.

Die sich abstossenden Bestandteile α und β befinden sich also in Fig. 242 in einem günstigeren Verhältnis, d. h. weiter von einander und daher ist diese Konfiguration diejenige, die sich bei Ausschluss höherer Temperatur einzig oder vorwiegend bildet.

Bei dieser Betrachtung haben wir diejenige Phase der Rotationsbewegung gewählt, in welcher gerade alle Kohlenstoff- und Halogen-(Sauerstoff-)atome in einer Ebene sich befinden. Diese Phase wird natürlich nur dann vorkommen, wenn vollständig freie Rotation unter Beibehaltung des Winkel von $109^0 28'$ stattfindet. Es müssen daher Ausnahmen von obiger Regel in dem Falle zu erwarten sein, wo die in die Kohlenwasserstoffkette eingeführten anderweitigen Bestandteile die freie Rotation verhindern, bezw. eine Aenderung des genannten Winkels veranlassen. Ferner lässt sich zur Zeit noch nicht übersehen, wie die Verhältnisse sich bei dem Eintritt weiterer Halogenatome gestalten. Es sei hier an die Beobachtung *Herzfelder's*[1]) erinnert, dass unter Umständen sich Chlor und Brom verschieden verhalten können.

Der eben genannte Autor formuliert das Substitutionsgesetz neuerdings[2]) folgendermassen:

1) B. XXVI, 1257.
2) B. XXVI, 2433.

«Wird in ein Monohalogenid ein zweites Halogenatom eingeführt, so tritt dasselbe immer an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem bereits halogenierten benachbart ist. Bei weiterer Substitution gilt dies nur noch für das Brom, von welchem, soweit bisher erforscht, bei glatter Substitution niemals mehr als ein Atom an ein Kohlenstoffatom gebracht werden kann. Bei der Einführung eines dritten Chloratoms tritt dies dagegen häufig an ein bereits mit Chlor verbundenes Kohlenstoffatom.

Bromide, welche an jedes Kohlenstoffatom bereits ein Brom gebunden halten, lassen sich glatt nicht weiter bromieren, Chloride nehmen noch weiteres Chlor auf. Ein normaler Kohlenwasserstoff nimmt bei glatter Bromierung gerade so viel Brom auf, als er Kohlenstoffatome enthält.»

Im Sinn der «dynamischen Hypothese» würde dieses also bedeuten, dass die Schwingungsbahnen der Bromatome in diesen Gebilden derartige sind, dass sie eher zu Kollisionen führen als die Bahnen der Chloratome, wenn dieselben ein Kohlenstoffatom als Zentrum besitzen.

In der aromatischen Reihe liegen die Verhältnisse schon deswegen komplizierter, als hier durch Substitution niemals nur ein einziges Biderivat erzeugt wird. Indessen lassen sich doch folgende Grundgedanken nicht von der Hand weisen, welche bei weiterer Entwickelung die Möglichkeit in Aussicht stellen, den faktischen Verlauf der Prozesse mit der Forderung der dynamischen Hypothese in Einklang zu bringen.

Wir haben hier in erster Linie die Bildung von Biderivaten in's Auge zu fassen, die nach den bekannten Substitutionsregeln entweder vorwiegend zu dem Para- oder zu dem Meta-Produkt führt. Betrachten wir das Benzol selbst als ein symmetrisches Gebilde, dessen Kohlenstoffatome die in Fig. 244 gezeichnete Stellung einnehmen:

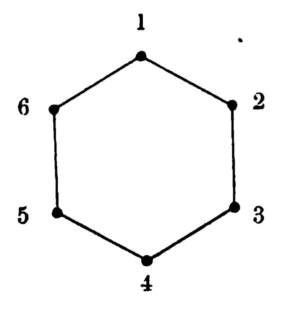


Fig. 244.

so liegt der Gedanke nahe, dass durch den Ersatz eines Wasserstoffatomes die Symmetrie gestört wird. Unter den vielen Möglichkeiten,

die hierbei zu berücksichtigen sind, kommen hauptsächlich zwei in Betracht:

Nehmen wir an, der erste Substituent —a— sei an das Kohlenstoffatom 1 gekettet worden, so kann er auf die fünf CH-Gruppen abstossend oder anziehend wirken. Diese Wirkung wird sich vornehmlich auf die Aenderung der Stellung des Kohlenstoffatoms 4 («Para») äussern, welches im ersteren Falle (Abstossung) in die Lage Fig. 245, im zweiten Falle (Anziehung) etwa zunächst in die Lage Fig. 246 gebracht wird.

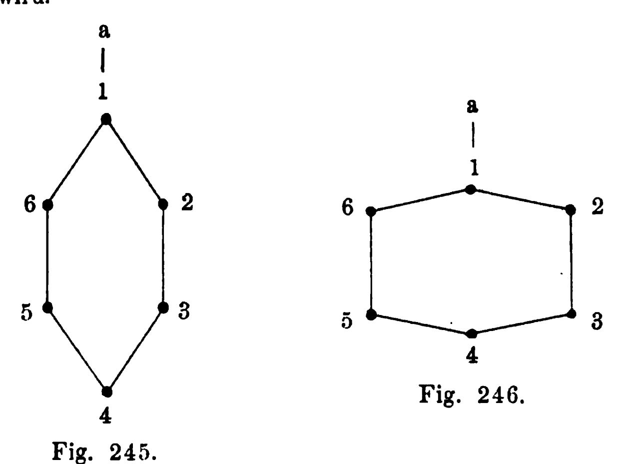


Fig. 245.

Fig. 246.

Ein Substituent b, welcher von a abgestossen wird, sucht naturgemäss diejenige Stelle auf, die von a am weitesten entfernt ist. Er wird also in Fig. 245 an das Kohlenstoffatom 4 treten (Para), in Fig. 246 dagegen an Nr. 3 oder 5 (Meta). Aus der letzteren Figur entwickeln sich bei einer weiteren Anziehungswirkung zwischen a und 4 die folgenden Gebilde:

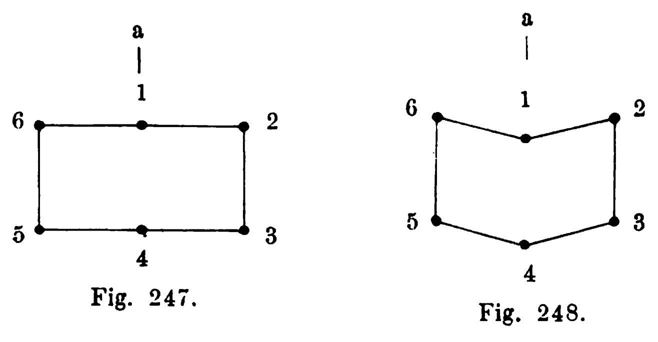


Fig. 247.

Fig. 248.

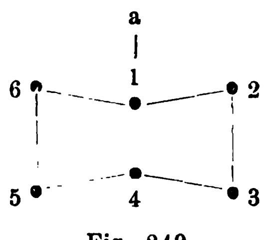


Fig. 249.

Auch in diesen Schematen erscheinen die Metastellungen 1,3 und 1,5 als die dynamisch begünstigten. Man kommt hiernach zu dem Schluss, dass diejenigen Monosubstitute des Benzols, welche den zweiten Substituenten vorwiegend in die Parastellung dirigieren (Cl, Br, J, CH_3, OH, NH_2 etc.) einen Bau besitzen, welcher ähnlich dem in Fig. 245 gezeichneten sein muss, während die andere Klasse (NO_2, SO_3H, CO_2H etc.), die vorwiegend zu Metaprodukten führt, ähnlich den Konfigurationen Fig. 246—249 konstruiert sein müssen. Diese Gebilde aber können nur einen gewissen Grad von Stabilität besitzen, da ja der quantitative Verlauf der Substitutionsprozesse durch die Aenderung der Temperatur, Massenwirkung der Reagenzien u. ä. häufig alteriert wird. Im Anschluss an diese Betrachtung sei noch darauf hingewiesen, dass unter den «physikalisch-isomeren» Verbindungen, welche oben in der Abteilung «geometrische Isomerie» aufgeführt sind, sich zahlreiche Biderivate des Benzols befinden. Es ist nicht unmöglich, dass die Isomerie eine «dynamische» ist. Die Störung der Symmetrie des Benzolskelettes beim Eintritt eines Substituenten kann nicht allein, wie dies der Einfachheit wegen im Vorstehenden angenommen wurde, unter Beibehaltung der Lage in einer Ebene bestehen, sondern die Substituenten können bei einem unsymmetrischen Benzolskelett nach verschiedenen Richtungen gelagert sein. Die beiden Modifikationen des Resorcins, Hydrochinons etc. würden dann folgenden Lagen entsprechen:



In neuerer Zeit hat *Vaubel*[1]) «das Verhalten einiger Benzolderivate gegen naszierendes Brom» im Sinne der Stereochemie erklärt. Die folgende Figur 250 stellt das Anilin dar als eine Kom-

1) J. pr. [2] 48, 75, 315.

bination der Benzolkonfiguration (s. o. p. 647 Fig. 235) und der Form des Stickstoffs (s. o. p. 136, Fig. 212).

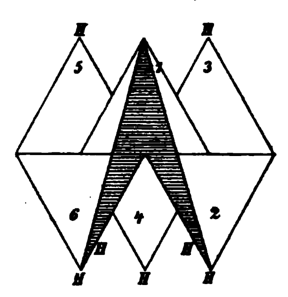
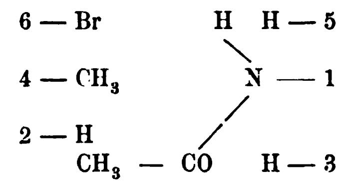


Fig. 250.

Die Enden des (schraffiert gezeichneten) Stickstoffatoms und die an Wasserstoff gebundenen Ecken der orthoständigen Kohlenstoffatome berühren sich fast oder in Wirklichkeit. Der Amidogruppe ist die Möglichkeit gegeben, um die Ecke des mit ihr verbundenen Kohlenstoffatoms hin und her zu schwingen. Unter dem Einfluss des Broms oder auch ohne diesen, kann sie eine derartige Lage einnehmen, dass sie den Ortho- und Parakohlenstoffatomen möglichst nahe kommt (s. Fig. 250). Bei der Bromierung werden die Wasserstoffatome 2, 4 und 6 ersetzt (NH_2 zieht Br an). Ferner werden unter Beigabe von Konfigurationsschematen die Substitutionsverhältnisse für die Bromierung des Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl-, Diäthyl- und des Acetanilides, endlich die des Acetortho- und -paratoluides besprochen. Das scheinbar abnorme Verhalten des letzteren Körpers, der ein Bromatom in Orthostellung zur Amidogruppe aufnimmt, erklärt sich aus der *Vaubel*'schen Hypothese dadurch, dass die Methylgruppe des zur Amidogruppe paraständigen Kohlenstoffatomes den Einfluss der Acetylgruppe auf das zweite orthoständige Kohlenstoffatom aufhebt, indem die Acetylgruppe zur Seite gedrängt wird. Es ist also das eine orthoständige Kohlenstoffatom (Nr. 6) in der Lage, Brom aufzunehmen:



In weiterer Verfolgung dieser Verhältnisse kommt *Vaubel* [1]) zu

1) J. pr. [2] 49, 312.

dem Schluss, dass das Benzolschema der Thatsache gerecht werden müsse, dass sich Ortho- und Paraverbindungen durchaus unterscheiden von den Metaverbindungen, und dass die in Metastellung befindlichen Kohlenstoffatome in einem eigentümlichen abhängigen Verhältnis zu einander stehen. Er meint, dass in letzteren die durch Wasserstoffatome gesättigten Valenzen sich näher, als irgend welche andere zu einander befinden.

VI. Additionen.

Bei den hierher gehörenden Prozessen unterscheidet man gewöhnlich zwischen Molekularadditionen und Atomadditionen.

Zur ersten Kategorie gehört die Anlagerung von Wasser, Alkohol, Benzol, Thiophen, Pikrinsäure, Chloroform u. a. in den sogenannten Krystallverbindungen. Spezielle stereochemische Betrachtungen liegen für diese Additionen nicht vor. *van't Hoff* hat es indes schon in seinen «Ansichten über organische Chemie» (I. 39) als eine Möglichkeit hingestellt, dass die Existenz von Molekularverbindungen die Folge davon sein kann, dass der Bau des Ganzen neue Hauptanziehungsrichtungen, Valenzen, herbeiführen kann. Meiner Meinung nach sind auch diese Additionen als atomistische aufzufassen und die verschiedene Festigkeit, mit welcher die Addenden festgehalten werden, ist wohl in der relativen räumlichen Entfernung zu suchen. Danach würde z. B. kein Unterschied existieren zwischen der Wasseraufnahme von Seiten der Anhydride, der CO-Körper und der Salze. Allerdings ist diese Auffassung nicht zu vereinbaren mit der Annahme einer beschränkten Zahl von Valenzen. Ich habe schon an anderer Stelle [1]) darauf hingewiesen, dass z. B. die Addition

$$CH_3—O—CH_3 + HCl = CH_3—\overset{\displaystyle H\atop|}{\underset{|\atop\displaystyle Cl}{O}}—CH_3$$

für die Vierwertigkeit des Sauerstoffs spricht. Einer rationellen Sichtung des Beobachtungsmateriales muss es überlassen bleiben, zu eruieren, ob das Prinzip der dynamischen Hypothese von der Behinderung freier Schwingungen nicht auch hier Antwort auf die Frage gibt, warum manche Verbindungen Krystallwasser etc. addieren und andere nicht.

1) Jahrbuch der Chemie 1892, 109.

Auch der Gedanke *Kekulé*'s[1]) über die Substitutionsfähigkeit gewisser Molekularbestandteile lässt sich auf die Additionsfähigkeit ausdehnen, wie dies z. B. von *Bamberger*[2]) für gewisse Ringgebilde geschehen ist: Es kann die Addition ausbleiben, wenn die Stellen der betreffenden Atome, an welchen die Anlagerung erfolgt, dem zu addierenden Agens nicht zugänglich sind. Dies würde im Sinne der dynamischen Hypothese lauten: In den erwähnten Gebilden würde die Anlagerung zu Kollisionen der Addenden mit den schon vorhandenen räumlich benachbarten Molekularbestandteilen führen.

Die speziellen atomistischen Additionen waren schon seit langem Gegenstand der Aufmerksamkeit für die Stereochemie. Schon 1877 besprach *van't Hoff* die Addition von Brom an Fumar- und Maleïnsäure und zeigte, dass dieselbe zu geometrisch isomeren Bibrombernsteinsäuren führen muss. *Le Bel*[3]) stellte 1882 die analoge Betrachtung an für die Addition zweier Hydroxylgruppen an die genannten Säuren und endlich hat *van't Hoff* 1884[4]) ausgeführt, wie die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die Acetylendicarbonsäure zu dem Gebilde I und nicht zu dem Isomeren II führt:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} \text{H—C—COOH} \\ \| \\ \text{Cl—C—COOH} \end{array} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} \text{H—C—COOH} \\ \| \\ \text{COOH—C—Cl.} \end{array}$$

Den kräftigen Anstoss, welchen die ausführlichen Erörterungen von *J. Wislicenus* zur Neubearbeitung der einschlägigen Probleme gegeben haben, haben wir schon oben (p. 61 ff.) hervorgehoben. Da die zahlreichen Einzeluntersuchungen der verschiedenen Forscher bei den einzelnen Verbindungen oben im Abschnitt über geometrische Isomerie zitiert sind, so wollen wir uns hier auf eine kurze Zusammenstellung beschränken. Beim Uebergang der dreifachen Bindung in die doppelte, bezw. der doppelten in die einfache, ist der Additionsvorgang im folgenden Sinne zu erwarten:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} \text{a} \\ | \\ \text{C} \\ ⦙ \\ \text{C} \\ | \\ \text{a} \end{array} + \text{b}_2 = \begin{array}{c} \text{a—C—b} \\ \| \\ \text{a—C—b} \end{array}; \qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} \text{a—C—b} \\ \| \\ \text{a—C—b} \end{array} + \text{c}_2 = \begin{array}{c} \text{c} \\ | \\ \text{a—C—b} \\ | \\ \text{a—C—b} \\ | \\ \text{c} \end{array};$$

1) S. o. p. 8.
2) S. o. p. 130.
3) S. o. p. 47.
4) S. o. p. 49.

$$\text{III}\quad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{array} + c_2 = \begin{array}{c} c \\ | \\ a-C-b \\ | \\ b-C-a \\ | \\ c \end{array}$$

Dass in vielen Fällen, manchmal sogar der Hauptmenge nach, die «abnormen» Produkte

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} a-C-b \\ \| \\ b-C-a \end{array} ;\qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} c \\ | \\ a-C-b \\ | \\ b-C-a \\ | \\ c \end{array} ;\qquad \text{III}\quad \begin{array}{c} c \\ | \\ a-C-b \\ | \\ a-C-b \\ | \\ c \end{array}$$

entstehen, dürfte auf sekundäre Prozesse zurückzuführen sein. Nicht nur der Natur des Lösungsmittels, sondern namentlich auch dem Lichte kommt, wie *Wislicenus* (A. 272, 1) speziell für die Addition von Brom an Angelica- und Tiglinsäure gezeigt hat, ein bedeutender Einfluss zu, welcher ebenso wie das quantitative Verhältnis der Ingredienzien sich unter Umständen in intramolekularen Umlagerungen äussert. Eine Zusammenstellung derjenigen Resultate, welche in ihren Endprodukten den Erwartungen nach den stereochemischen Hypothesen widersprachen, hat *Michael* gegeben [1]). Wir entnehmen derselben Folgendes:

1) Propiolsäure und Brom sollte geben:

$$\begin{array}{l} C-H \\ \vdots\!| \\ C-COOH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{c} Br-C-H \\ \| \\ Br-C-COOH. \end{array}$$

Brompropiolsäure und Bromwasserstoff sollte geben:

$$\begin{array}{l} C-Br \\ \vdots\!|\!\vdots \\ C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ Br \end{array} = \begin{array}{c} H-C-Br \\ \| \\ Br-C-COOH. \end{array}$$

In beiden Fällen wird aber nach *Michael's* Ansicht dieselbe α-β-Dibromakrylsäure erhalten.

1) J. pr. [2] 46, 402.

Propiolsäure und Jodwasserstoff sollten e i n e β-Jodakrylsäure geben, geben aber ein Gemisch der beiden geometrischisomeren Säuren:

$$\begin{array}{c} C-H \\ \vdots \\ C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} J \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} J-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \quad \text{daneben} \quad \begin{array}{c} H-C-J \\ \| \\ H-C-COOH. \end{array}$$

Die Reaktionen der Jodcrotonsäure übergehen wir, da diese Säure nicht im reinen Zustand erhalten werden konnte und daher auch die Deutung ihrer Umsetzungen unsicher ist.

2) Crotonsäure und Chlor gibt nicht eine (I), sondern beide α-β-Dichlorbuttersäuren:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} + Cl_2 = I \begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ Cl \end{array} ; \text{daneben} \begin{array}{c} Cl \\ | \\ H-C-CH_3 \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ Cl \end{array}$$

Die Erklärung für den Verlauf der Addition von Brom an A n g e l i c a- und T i g l i n s ä u r e ist neuerdings von *Wislicenus* gegeben worden (A. 272, 1),

3) Acetylendicarbonsäure und Brom:

$$\begin{array}{c} C-COOH \\ \vdots \\ C-COOH \end{array} + Br_2 = \begin{array}{c} Br-C-COOH \\ \| \\ Br-C-COOH \end{array} \; 30\,\%\text{ und } \begin{array}{c} Br-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-Br \end{array} \; 70\,\%.$$

Der Aethylester liefert analog 25 % der normalen und 75 % der abnormen Bromverbindung.

Acetylendicarbonsäure und Bromwasserstoff (Chlorwasserstoff):

$$\begin{array}{c} C-COOH \\ \vdots \\ C-COOH \end{array} + HX = \text{statt} \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ X-C-COOH \end{array} \text{ entsteht } \begin{array}{c} H-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-X. \end{array}$$

Auch bei der Addition von W a s s e r s t o f f können Umlagerungen eintreten. Bemerkenswert ist der Fall der P y r o c i n c h o n s ä u r e. Diese Substanz ist als Anhydrit bekannt. Die Isomeren:

$$\text{I} \; \begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \| \\ CH_3-C-COOH \end{array} \qquad \text{II} \; \begin{array}{c} CH_3-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-CH_3 \end{array}$$

existieren bisher nicht. Bei den Versuchen der Darstellung entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3-C-CO \\ \| \\ CH_3-C-CO \end{matrix} \Big> O.$$

Dieser letztere Körper hat bisher allen Umlagerungsversuchen in die Form II widerstanden. In Bezug auf die Additionsfähigkeit steht er in gewissen Lösungsmitteln hinter den niedrigen Homologen: Fumar-, Maleïn-, Citra-, Ita-, Mesaconsäure zurück. Neuerdings hat *Michael*[1]) die Addition von Chlor in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff erzielt. Nach der von mir früher ausgesprochenen Ansicht über die «Kollisionen» in diesem Gebilde müsste das Chloradditionsprodukt:

$$\begin{matrix} Cl \\ | \\ CH_3-C-CO \\ | \\ CH_3-C-CO \\ | \\ Cl \end{matrix} \Big> O + H_2O = \begin{matrix} Cl \\ | \\ CH_3-C-COOH \\ | \\ CH_3-C-COOH \\ | \\ Cl \end{matrix}$$

unbeständig sein. Dies ist in der That der Fall: das Pyrocinchonsäureanhydrid kann aus heissem Wasser unverändert umkrystallisiert werden, hat also gar keine Tendenz, durch Wasseraufnahme den Ring zu sprengen. Das Dichlorprodukt aber ist sehr hygroskopisch und geht im Sinne obiger Gleichung leicht in die entsprechende Säure über. Ein isomeres Dichlorprodukt wurde nicht gefunden.

Addiert man aber in alkalischer Lösung, durch welche Pyrocinchonsäure selbst nicht umgelagert wird, Wasserstoff, so erhält man die den Formeln I (Dimethylmaleïn-) und II (Dimethylfumarsäure) entsprechenden stereochemischisomeren s-Dimethylbernsteinsäuren. Es scheinen also bei gewissen Additionsprozessen Umlagerungen der nicht fassbaren Zwischenprodukte im Sinne des «räumlichen Platzwechsels» stattzufinden, was im angeführten Falle sich folgendermassen illustrieren lässt:

$$\text{I} \quad \begin{matrix} CH_3-C-COONa \\ \| \\ CH_3-C-COONa \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} H \\ | \\ CH_3-C-COONa \\ | \\ CH_3-C-COONa \\ | \\ H \end{matrix}$$

1) J. p. [2] 46, 383.

$$\text{II}\quad \begin{array}{l} CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\, \| \\ CH_3-C-COONa \end{array} + H = \begin{array}{l} \qquad\;\;\, H \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, \downarrow \end{array}$$

$$\text{III}\quad \begin{array}{l} \qquad\;\;\, H \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, \downarrow \end{array} = \begin{array}{l} \qquad\;\;\, H \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C\rightarrow \\ \qquad\;\;\, | \\ \qquad\;\;\, COONa \end{array}$$

$$\text{IV}\quad \begin{array}{l} \qquad\;\;\, H \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C\rightarrow \\ \qquad\;\;\, | \\ \qquad\;\;\, COONa \end{array} + H = \begin{array}{l} \qquad\;\;\, H \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-COONa \\ \qquad\;\;\, | \\ CH_3-C-H \\ \qquad\;\;\, | \\ \qquad\;\;\, COONa \end{array}$$

Dass diese Vorgänge auch durch die Anwendung der Dissoziationstheorie in ein neues Licht gerückt werden können, liegt auf der Hand, kann vorläufig aber noch unerörtert bleiben.

Eine von der gewöhnlichen Auffassung der einfachen Anlagerung ganz verschiedene Ansicht vertritt *Teplow*[1]) auf Grund seiner «Knotentheorie»:

«Ohne mich auf eine Zergliederung der von *Wislicenus* in seiner Arbeit «Ueber die räumliche Anordnung der Atome» ausgesprochenen Ansichten einzulassen, will ich nur bemerken, dass auf Grund der Knotentheorie die Isomerie der Fumar-, Maleïn-, Aepfel- und Bernsteinsäure, sowie anderer Säuren in dem Umstande beruht, dass die folgenden Gleichungen die Proportion 1 : 1 : 1 geben:

$$1)\quad C\left(\frac{H}{} + O\left(\frac{H}{} = C_4H_4O_4\right.\right.$$

$$2)\quad H\left(\frac{C}{} + O\left(\frac{C}{} = C_4H_4O_4\right.\right.$$

$$3)\quad H\left(\frac{O}{} + C\left(\frac{O}{} = C_4H_4O_4\right.\right.$$

---

1) S. o. p. 127 und J. r. G. XX, Beilage zu Heft 4, p. 7.

Mit Zuhilfenahme dieser drei Grundgleichungen kann man eine grosse Zahl von isomeren Knotengebilden erhalten. Die einfachsten sind die folgenden:

$$4)\quad \begin{matrix} O(H_2) \\ C(__) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8CH \\ - \end{matrix}\right. = 4\ O_2HC\left(\begin{matrix} 8CH \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

$$5)\quad \begin{matrix} C(H_2) \\ O(__) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8HO \\ - \end{matrix}\right. = 4\ C_2HO\left(\begin{matrix} 8HO \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

$$6)\quad \begin{matrix} O(C_2) \\ H(__) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8CH \\ - \end{matrix}\right. = 4\ O_2CH\left(\begin{matrix} 8CH \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

$$7)\quad \begin{matrix} H(C_2) \\ O(__) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8CO \\ - \end{matrix}\right. = 4\ H_2CO\left(\begin{matrix} 8CO \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

$$8)\quad \begin{matrix} C(O_2) \\ H(\ \ ) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8HO \\ - \end{matrix}\right. = 4\ C_2OH\left(\begin{matrix} 8HO \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

$$9)\quad \begin{matrix} H(O_2) \\ C(\ \ ) \end{matrix}\left(\begin{matrix} 8CO \\ - \end{matrix}\right. = 4\ H_2OC\left(\begin{matrix} 8CO \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_4O_4)_8$$

[Diese Grundgleichungen erklären auch die Isomerie der Glucosen, die Eigentümlichkeiten ihrer Reaktionen u. a.]

Die Konstitution 5) ist die der Fumarsäure, deren Silbersalz folgendermassen gebaut ist:

$$10)\quad 4\ C_2HO\left(\begin{matrix} 8AgO \\ - \end{matrix}\right. = [(C_4H_2O_4)Ag_2]$$

Eine derartige Konstitution der Fumarsäure lässt den leichten Uebergang zur Konstitution der Bernsteinsäure verständlich erscheinen:

$$11)\quad C(H_2)\left(\begin{matrix} 8HO \\ - \end{matrix}\right. = (C_4H_6O_4)_4$$

Wie man aus dem Vergleich beider Konstitutionen ersieht, besteht dieser Uebergang in dem Abwerfen der unteren Teile der Seitenfläche in der Struktur der Fumarsäure. Ein derartiges Abwerfen wird bedingt durch die Notwendigkeit, die Strukturgraphik zu heben. In dem vorliegenden Fall wird diese Hebung der Graphik hervorgerufen durch das Natriumamalgam als einen bei den Versuchsbedingungen alkalischen Körper. Dieserart wird der Uebergang der Fumarsäure in die Bernsteinsäure ganz einfach erklärt.»

Ich habe diesen Fall der *Teplow*'schen Betrachtungsweise lediglich aufgeführt, um an einem Beispiel zu zeigen, dass ein kritischer Vergleich der modernen stereochemischen Ansichten mit denen *Teplow*'s nicht möglich ist.

Bei den bisher besprochenen Fällen hat es sich um die Berück-

sichtigung von stereochemischer Isomerie gehandelt, die bei den Additionen teils erzeugt werden, teils verschwinden kann. Aber auch auf solche Additionsreaktionen, bei welchen die relative räumliche Lage in Bezug auf die Isomeriefrage nicht von Bedeutung ist, lassen sich stereometrische Betrachtungen anstellen. Diese haben meiner Meinung nach in erster Linie überall da einzusetzen, wo uns die Strukturchemie die Erklärung gewisser Thatsachengruppen schuldig bleibt.

Es drängen sich hier zwei Fragen auf: 1) warum bleibt die Addition in manchen Fällen aus, wo sie der Struktur der Verbindungen nach zu erwarten steht; 2) nach welchen Prinzipien verteilen sich die Addenden auf verschiedene Strukturorte, wenn die Anlagerung zweier verschiedenartiger Atome oder Gruppen erfolgt?

Zur Beleuchtung beider Fragen kann meiner Meinung nach die dynamische Hypothese herangezogen werden. Die erste Frage will ich an folgenden Beispielen erläutern, welche den Einfluss der α- und β-Stellung bezw. der Methyl- und Phenylgruppe zeigen.

Nach den Versuchen von *Purdie* und *Marshall*[1]) lagern die folgenden Aether Methylalkohol im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{c} a-C-a \\ \| \\ a-C-a \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ O-H \end{array} = \begin{array}{c} O-CH_3 \\ | \\ a-C-a \\ | \\ a-C-a \\ | \\ H \end{array}$$

an.

1) Fumar- und Maleïnsäure, Akrylsäure,

$$\begin{array}{c} XOCO-C-H \\ \| \\ H-C-COOX \end{array} \quad \begin{array}{c} H-C-COOX \\ \| \\ H-C-COOX \end{array} \quad \begin{array}{c} H-C-H \\ \| \\ H-C-COOX \end{array}$$

Croton- und Methakrylsäure (?):

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOX \end{array} \quad \begin{array}{c} H-C-H \\ \| \\ CH_3-C-COOX \end{array}$$

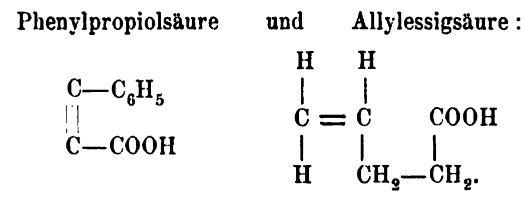
2) Die Anlagerung versagen:

Angelicasäure, Zimmtsäure, o(β)-Aethylcumarsäureäthyläther,

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ CH_3-C-COOX \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOX \end{array} \quad \begin{array}{c} C_2H_5O \cdot C_6H_4-C-H \\ \| \\ H-C-COOX \end{array}$$

1) Chem. N. 63, 244.

Phenylpropiolsäure und Allylessigsäure:



Wie man sieht, sind unter den addierenden Aethern ausschliesslich solche, welche die doppelte Bindung an der α-β-Stelle enthalten. Aber auch von dieser Klasse, den α-β-ungesättigten Säuren, sind nicht alle der Addition fähig, sondern nur solche, welche entweder Wasserstoff oder nur **ein** Methyl in der α-, resp. β-Stellung enthalten: **ein** Phenyl oder **zwei** Methyle verhindern schon die Addition. Um Missverständnissen vorzubeugen, will ich indess betonen, dass aus der Erschwerung der Addition durch die zuletzt genannte Gruppe nicht etwa zu folgern ist, dass Körper, wie

$$\begin{array}{c} \quad\;\; H \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C-O-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ CH_3-C-H \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; COOX \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{c} \quad\;\; H \\ \quad\;\; | \\ C_6H_5-C-O-CH_3 \\ \quad\;\; | \\ H-C-COOX \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; H \end{array}$$

«überhaupt nicht existieren»[1]) dürften, sondern es geht aus dem Sinne der dynamischen Hypothese hervor, dass bei der betreffenden Reaktion die in Wirksamkeit tretenden Affinitätsverhältnisse nicht genügen, um den dynamischen Widerstand der betreffenden Methyl- etc. gruppen zu überwinden. —

Auch bei anderen Reaktionen lässt sich der Einfluss des **Methyls** erkennen. So liefert nach *Scheschukow* (J. r. G. XVI, 488) γ-Butylen nicht im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-H \end{array} + Cl_2 = \begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ H-C-H \\ | \\ Cl \end{array}$$

Isobutylenchlorid, sondern neben **Isobutenyl**chlorid **Isocrotyl**chlorid:

1) Vgl. *Michael*, J. pr. [2] 46, 421, Z. 5.

$$\begin{array}{ccc} CH_3-C-CH_2Cl & \qquad & CH_3-C-CH_3 \\ \| & & \| \\ H-C-H & & H-C-Cl \end{array}$$

Was die zweite der oben gestellten Fragen anbetrifft, nämlich die nach den relativen Orten, welche sich die Addenden aussuchen, so hat *Michaël* (J. pr. [2] 40, 179) folgende zwei Anwendungen des «positiv-negativen Satzes» als in Uebereinstimmung mit den Thatsachen gefunden:

«Wenn ein Reagens sich zu einer ungesättigten halogenfreien organischen Verbindung der Fettreihe addiert, so geht, wenigstens zum grössten Teil, der negativste Teil an denjenigen ungesättigten Kohlenstoff, welcher nach dem «positiv-negativen Satze» relativ am positivsten ist.» Ferner:

«Bei der Addition von Halogenwasserstoffen zu ungesättigten Säuren der Fettreihe verbindet sich das Halogen ausschliesslich mit dem relativ positivsten ungesättigten Kohlenstoff.»

Dieser letzte Satz würde z. B. folgendes postulieren:

$$\begin{array}{c} CH_3-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} + \begin{array}{c} Br \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{c} Br \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ H-C-COOH \\ | \\ H \end{array}$$

d. h. Crotonsäure und Bromwasserstoff müssten ausschliesslich β-Brombuttersäure geben. Nach *Hemilian* (A. 174, 325) entsteht aber diese Säure in kleiner Menge neben viel α-Brombuttersäure. Nach Versuchen von *L. Klein* (Dissertat. Leipzig 1889) entsteht aus beiden Crotonsäuren, «wenigstens in weitaus überwiegender Menge», β-Brombuttersäure.

Es muss daher vor der Aufstellung von Gesetzmässigkeiten die Aufklärung dieses Widerspruches abgewartet werden.

Die Ausdehnung des «positiv-negativen» Satzes auf jene Additionen, bei welchen Kohlenstoffverkettungen eintreten, wie z. B. auf die Anlagerung der Ester ungesättigter Säuren an Natriummalonsäureesterderivate, ist in ihrem Verhältnis zu der vom Boden der dynamischen Hypothese aus versuchten Erklärung dieser Prozesse schon oben (S. 776) charakterisiert worden. Dass viele Forderungen des «positiv-negativen» Satzes mit den Konsequenzen der dynamischen Hypothese übereinstimmen, ist durch die oben (S. 762) gegebene Ansicht über die Schwingungsverhältnisse der sogenannten «positiven» und «negativen» Atome und Gruppen verständlich.

VII. Abspaltungen.

Diese Reaktionen bilden zum Teil die Umkehrung der Additionen. Wie manche Systeme freiwillig Wasser aufnehmen, so spalten andere spontan Wasser ab. Es lässt sich indess diese Gruppe von Reaktionen noch weiter ausdehnen und in folgende Kategorien zerlegen:

I. Abspaltungen **ohne** chemische Eingriffe. Diese treten bei manchen Systemen schon bei sehr niedriger Temperatur ein, so dass z. B. bei der Kohlensäure nur die Abspaltungs-(Zerfall-)Produkte: Anhydrid und Wasser zu fassen sind. Andere Systeme existieren nur bis zu einer gewissen Temperaturhöhe, z. B. Acetessigsäure, Malonsäure.

II. Abspaltungen **bei** chemischen Eingriffen. Hierher gehört die Anhydrisierung mittelst Acetylchlorid, die Spaltung gewisser Oxykörper durch Schwefelsäure, die Entziehung von Halogenwasserstoff mittelst alkoholischem Alkali etc.

Ein Teil der Abspaltungsreaktionen ist schon in dem Kapitel I «Ringschlüsse» (s. o. p. 635) behandelt worden. Wir wollen hier noch die typischen Beispiele etwas näher beleuchten, welche geeignet sind zu zeigen, dass in der Tbat auch bei diesen Reaktionen die Erkenntnis der Ursache von einer systematischen Anwendung der stereochemischen und speziell der dynamischen Hypothese erwartet werden darf.

I. Abspaltungen ohne chemische Eingriffe.

Am besten ist von den hierher gehörenden Reaktionen die Abspaltung von Wasser studiert. Die Stereochemie hat hier erst das Verständnis dafür erschlossen, dass sowohl Gebilde, in denen zwei Hydroxylgruppen demselben Kohlenstoffatom angehören, als solche, in denen sie im Sinne der Strukturchemie weit von einander entfernt erscheinen, ebenso leicht zur Wasserbildung Veranlassung geben. Wir haben oben

schon der diesbezüglichen Ausführungen von *Wislicenus* gedacht, welche die Bildung der Laktone und der Anhydride zweibasischer Säuren (s. o. p. 69) betreffen.

Es ist ferner schon hervorgehoben worden, dass die spontane Abspaltung von Wasser bei Verbindungen der Typen

H—O—C—O—H H—O—C—C—C—C—O—H

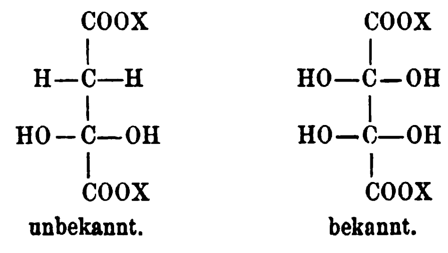
auf die gleichen räumlichen Ursachen zurückzuführen ist. Der Einwand *Michaël's*[1]), dass in meiner Auffassung der Kohlensäure und ihrer Salze ein Widerspruch liege, ist nicht gerechtfertigt. Der von *Michaël* betonte Umstand, dass das Natrium, welches positiver wie Wasserstoff ist, das Streben haben müsse, näher an das CO zu treten, ist in konsequenter Weise in der Fig. 178 (p. 115) berücksichtigt worden. Es handelt sich eben in diesem System nicht um die geschlossenen Gruppen CO und NaO, sondern um die Berücksichtigung der relativen Lage ihrer Bestandteile. Der Einfluss der sogenannten entfernteren Bestandteile auf die Existenzfähigkeit der Gruppe

H—O—C—O—H

wird mehr und mehr aufgeklärt. Das von mir (s. o. p. 115) angezogene Beispiel des Chloralhydrates kann dem folgenden Fall an die Seite gestellt werden:

CH_3	CCl_3	COOH
|	|	|
HO—C—OH	HO—C—OH	HO—C—OH
|	|	|
COOH	COOH	COOH
unbekannt.	bekannt.	bekannt.

Bei der Oxomalonsäure und Dioxobernsteinsäure haben neuerdings *Anschütz* und *Parlato*[2]) die Abspaltung und Aufnahme von Wasser genauer verfolgt:



1) J. pr. [2] 46. 133.
2) B. XXV 1975, 3614.

Alle diese Thatsachen, sowie die Existenz der Hydrate der Glyoxalsäure und Oxalsäure, bezw. Nichtexistenz des Hydrates der Glykolsäure:

$$\begin{array}{cccc}
\mathrm{OH} & \mathrm{OH} & & \\
| & | & & \\
\mathrm{H{-}C{-}H} & \mathrm{HO{-}C{-}OH} & \mathrm{CH_3} & \mathrm{COOH} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{HO{-}C{-}OH} & \mathrm{HO{-}C{-}OH} & \mathrm{HO{-}C{-}OH} & \mathrm{HO{-}C{-}OH} \\
| & | & | & | \\
\mathrm{OH} & \mathrm{OH} & \mathrm{H} & \mathrm{H} \\
\text{unbekannt} & \text{bekannt} & \text{unbekannt} & \text{bekannt}
\end{array}$$

können von demselben Grundgedanken aus erklärt werden: Das Bestreben der gleichartigen Reste, sich möglichst entfernt von einander zu stellen, wird durch die Anwesenheit einer grössern Anzahl derselben unterstützt und dadurch die Entfernung der Sauerstoffatome vom Wasserstoff und somit von einander vergrössert, während die Anwesenheit von solchen Atomen, die, wie Wasserstoff die Hydroxylgruppen anziehen, die Entfernung zwischen OH und C vermindert und dadurch zu der «Kollision» der OH-Gruppen führt, welche sich in dem Austritt von Wasser äussert. Diese Anschauung, auf mechanischen Beziehungen basiert, wird vielleicht einmal, auf die andern Elemente ausgedehnt, es verständlich erscheinen lassen, warum das Kohlensäurehydrat unbeständig ist, während Hydrate anderer polyvalenter Elemente existieren: man käme eben bei der Verfolgung dieses Gedankens zu dem Schluss, dass diese anderen Elemente in Folge der Gestalt ihrer Oberfläche oder der Ausdehnung ihrer Anziehungszone den Hydroxylgruppen durch die relativ grössere Entfernung der letzteren von einander gestatten, «ohne Kollision» frei zu schwingen. —

Da die Laktonbildung und die Entstehung der Anhydride der zweibasischen Säuren in dem Abschnitt über «Ringschlüsse» behandelt ist, so begnüge ich mich, hier nur noch zu zeigen, dass der Einfluss «positiver» und «negativer» Bestandteile sich auch bei der letzteren Reaktion sehr verschieden äussert:

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{H{-}C{-}COOH} & \mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} & \mathrm{HOCO{-}C{-}COOH} \\
\| & \| & \| \\
\mathrm{H{-}C{-}COOH} & \mathrm{COOH{-}C{-}COOH} & \mathrm{H{-}C{-}COOH} \\
\text{bekannt.} & \text{bekannt.} & \text{bekannt.}
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
\mathrm{HOCO{-}C{-}COOH} & \mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} & \mathrm{Br{-}C{-}COOH} \\
\| & \| & \| \\
\mathrm{HOCO{-}C{-}COOH} & \mathrm{Br{-}C{-}COOH} & \mathrm{Br{-}C{-}COOH} \\
\text{bekannt.} & \text{geht von selbst beim} & \text{geht schon bei gew.} \\
\text{(Eigene Beobachtung.)} & \text{Stehen über Schwefel-} & \text{Temperatur teilweise} \\
 & \text{säure in Anhydrid über.} & \text{in Anhydrid über.}
\end{array}$$

$CH_3—C—COOH$ ‖ $CH_3—C—COOH$	$CH_3—C—COOH$ ‖ $C_2H_5—C—COOH$	$C_2H_5—C—COOH$ ‖ $C_2H_5—C—COOH$
unbekannt, sofort in Anhydrid übergehend.	unbekannt, sofort in Anhydrid übergehend.	unbekannt, sofort in Anhydrid übergehend.

Der Einfluss der variierten Gruppen auf die Wasserabspaltung muss auch hier, wie dies bei den Laktonen schon geschehen ist, erst zahlenmässig festgelegt werden. Dann wird sich eine «Wirksamkeitsskala» aufstellen lassen, die sicher den «räumlichen» Einfluss im Sinne der dynamischen Hypothese hervortreten lassen wird. —

Auch bei anderen Körpern hängt die spontane Anhydridbildung von der räumlichen Lagerung der Atome ab, so z. B. (vgl. *Nef*, A. 266, 85) beim Diacetbernsteinsäureester:

```
      CH3          CH3                          CH3    CH3
      |            |                            |      |
      C—OH  HO—C          = H2O +          C—O—C
      ‖            ‖                            ‖      ‖
RCO2—C-----------C—CO2R              RCO2—C-----C—CO2R
```

Dass analoge räumliche Verhältnisse auch zur Abspaltung von andern Gebilden, wie Schwefelwasserstoff (s. Thiobernsteinsäure s. o. p. 638), Aether (s. *Bischoff*, B. XXIII, 341 f.), Alkohol (vgl. *Guthzeit* und *Dressel*, B. XXIII, 3181), Ammoniak (*Imide*) führen können, liesse sich an vielen Beispielen zeigen.

Die Abspaltung von Kohlensäure ist offenbar in vielen Gebilden auf die analogen Ursachen zurückzuführen. Auch hier kommt man mit den «positiv-negativen» Beziehungen nicht aus [1]).

Doch ist es auch hier, um den Einfluss der einzelnen Bestandteile erkennen zu können, zunächst nötig, ein vergleichbares Zahlenmaterial zu schaffen. Die bisher vorhandenen Litteraturangaben geben indess schon manchen bedeutsamen Fingerzeig. Es können z. B. unzersetzt destilliert werden:

```
       H                  H
       |                  |
    H—C—H             H—C—Cl
       |                  |
   HO—C=O            HO—C=O
```

1) *Bischoff*, Jahrbuch der Chemie 1892, 135.

während dagegen zerfallen:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{H} & \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ | & | & | \\ \mathrm{H{-}C{-}COOH} & \mathrm{H{-}C{-}CO{-}CH_3} & \mathrm{H{-}C{-}NHX} \\ | & | & | \\ \mathrm{HO{-}C{=}O} & \mathrm{HO{-}C{=}O} & \mathrm{HO{-}C{=}O.} \end{array}$$

Von den letzten drei Beispielen zerfällt der zweite Körper (Acetessigsäure) am leichtesten. Dass in seinem Ester die Erzeugung von «Kollisionen» leichter stattfindet als im Ester des ersten Körpers (Malonsäure), äussert sich auch bei der Einwirkung von Bromisobuttersäureester (vgl. das folgende Kapitel).

Sehr interessant wäre es, durch ein vergleichendes Studium den Einfluss der Alkylgruppen auf die Abspaltung der Karboxylgruppe in den α-substituierten Acetessigsäuren aufzuklären. —

Der Einfluss der Methylgruppen auf die Abspaltung von Kohlensäure tritt in folgenden Fällen besonders deutlich hervor:

$$\begin{array}{cc} \mathrm{CH_3{-}C{-}CH_3} & \mathrm{CH_3{-}C{=}CH_2} \\ \| & | \\ \mathrm{H{-}C{-}COOH} & \mathrm{H{-}C{-}COOH} \\ \text{β-Dimethylakrylsäure.} & \text{Methakrylsäure.} \end{array}$$

Während die zweite Säure beim Erhitzen unter Druck nicht Kohlensäure abgibt, sondern sich polymerisiert, spaltet sich die erstere in Isobutylen und Kohlensäure:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3{-}C{-}CH_3} \\ \| \\ \mathrm{H{-}C{-}COOH} \end{array} = CO_2 + \begin{array}{c} \mathrm{CH_3{-}C{-}CH_3} \\ \| \\ \mathrm{H{-}C{-}H.} \end{array}$$

Im Modell tritt die Annäherung der einen Methylgruppe (γ-Stelle) an die Karboxylgruppe deutlich hervor. Die Doppelbindung gestattet kein Ausweichen der beiden kollidierenden Gruppen, wie dies in der Methakrylsäure (einfache Bindung = freie Rotation) möglich ist. Ob Tetrolsäure leichter zerfällt als Propiolsäure, steht noch nicht sicher fest.

Die Abspaltung von Kohlensäure tritt bei der Häufung der Karboxylgruppen [1]) und bei denjenigen Körpern, welche die letzten Gruppen an dreifach gebundenen Kohlenstoff angelagert enthalten, besonders hervor. *v. Baeyer* hat, von der Explosivität der Polyacetylenverbindungen ausgehend, seine «Spannungstheorie» (s. o. p. 53) begründet. *V. Meyer*

1) Vgl. die Bildung von Zimmtsäure und Allozimmtsäure aus Benzalmalonsäure: *Liebermann*, B. XXVI, 1571.

(B. XXIII, 582) weist darauf hin, dass das Modell zeigt, wie leicht derartige Substanzen in stabilere Molekeln zerfallen können.

Wir wollen nun noch des Zerfalls derjenigen Verbindungen gedenken, bei welchen es zur Abspaltung von Salzen kommt.

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}Cl} \\ | \\ \mathrm{O{=}C{-}O{-}Na} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{Na{-}O{-}C{=}O} \\ | \\ \mathrm{Cl{-}CH_2} \end{array} = 2\,\mathrm{NaCl} + \begin{array}{c} \mathrm{H_2{-}C{-}O{-}C{=}O} \\ |\qquad\quad | \\ \mathrm{O{=}C{-}O{-}CH_2} \end{array}$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}Br} \\ | \\ \mathrm{H{-}C{-}H} \\ | \\ \mathrm{O{=}C{-}O{-}Na} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ | \\ \mathrm{Na} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H_2C} \\ \| \\ \mathrm{H{-}C{-}H} \end{array} + \mathrm{CO_2}$$

$$\text{III}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}CH_2{-}Br} \\ | \\ \mathrm{H_2C{-}C{-}ONa} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array} = \begin{array}{c} \mathrm{Br} \\ | \\ \mathrm{Na} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}CH_2} \\ | \quad > \mathrm{O} \\ \mathrm{H_2C{-}C} \\ \| \\ \mathrm{O} \end{array}$$

Dass bei den α-Halogensubstituten (I) in der That mindestens zwei Molekeln reagieren, ist neuerdings erwiesen worden (*C. A. Bischoff* und *P. Walden*, B. XXVI, 262). Die Reaktion der β-Halogensubstitute (II) ist oben (p. 68) ausführlich im Sinne der Auffassung von *Wislicenus* geschildert worden, ebenso wie der Uebergang der γ-Substitute in Laktone (s. o. p. 69). Dieselben räumlichen Verhältnisse bestimmen das Verhalten der α-, β-Hydroxy- und α-, β-, γ-Amidosäuren, z. B.:

α:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}OH} \\ | \\ \mathrm{O{=}C{-}OH} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{HO{-}C{=}O} \\ | \\ \mathrm{HO{-}CH_2} \end{array} = 2\,\mathrm{H_2O} + \begin{array}{c} \mathrm{H_2C{-}O{-}C{=}O} \\ |\qquad\quad | \\ \mathrm{O{=}C{-}O{-}CH_2} \end{array}$$

$$\text{II}\quad \begin{array}{c} \mathrm{C_6H_5} \\ | \\ \mathrm{H_2C{-}N{-}H} \\ | \\ \mathrm{O{=}C{-}OH} \end{array} + \begin{array}{c} \mathrm{HO{-}CO} \\ | \\ \mathrm{H{-}N{-}CH_2} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5} \end{array} = 2\,\mathrm{H_2O} + \begin{array}{c} \mathrm{C_6H_5} \\ | \\ \mathrm{H_2C{-}N{-}C{=}O} \\ |\qquad\quad | \\ \mathrm{O{=}C{-}N{-}CH_2} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5} \end{array}$$

β:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{c} H_2C-OH \\ | \\ H-C-H \\ | \\ COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} H_2C \\ \| \\ H-C \\ | \\ COOH \end{array}$$

$$\text{II}\qquad \begin{array}{c} H_2C-N-C_6H_5 \\ | \\ H \\ HC-H \\ | \\ COOH \end{array} = C_6H_5NH_2 + \begin{array}{c} HC \\ \| \\ H_2C \\ | \\ COOH. \end{array}$$

Im letzteren Falle reagiert die Säure auf einen Teil des unzersetzten Ausgangsmateriales weiter (*C. A. Bischoff* und *N. Mintz*, B. XXV, 2330).

γ:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{c} H_2C-CH_2OH \\ | \\ H_2C-COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CO \end{array}\!\!>O$$

$$\text{II}\qquad \begin{array}{c} H_2C-CH_2NH_2 \\ | \\ H_2C-COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ | \\ H_2C-CO \end{array}\!\!>NH$$

Auch bei diesen Reaktionen wird mehr noch, als es bisher schon geschehen ist, die «Fernwirkung» der für Wasserstoff zu substituierenden Radikale aufgeklärt werden müssen und sicher zu interessanten Ergebnissen führen (vgl. auch das folgende Kapitel). —

II. Abspaltungen unter dem Einfluss von chemischen Agentien.

Schon 1884 hatte *van't Hoff* gezeigt, dass aus geometrischen Gründen aus dem Bromadditionsprodukte der Maleïnsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff nicht Brommaleïnsäure, sondern Bromfumarsäure entstehen muss (s. o. p. 49). Der Grundgedanke *van't Hoff*'s ist sodann von *Wislicenus* für eine grosse Zahl von Spezialfällen theoretisch und experimentell durchgeführt worden. Insbesondere war es die Abspaltung von Halogenwassertoff unter dem Einfluss von alkoholischem Alkali, dann die Herausnahme von Halogenatomen, welche benachbarten Kohlenstoffatomen angehörten, welche genauer studiert worden sind. Hierbei kamen Uebergänge der einfachen Bindung in

die doppelte, der doppelten in die dreifache vor und vielfach auch wurden intramolekulare Umlagerungen beobachtet. Die letzteren sind schon im Kapitel II dieses Abschnittes berücksichtigt worden. Es sollen daher nur die wichtigsten typischen Fälle der Abspaltungen ohne Rücksicht auf die Umlagerungen hier erörtert werden:

I

```
   Cl
   |
H—C—H      H—C—H
   |    =     ||
H—C—H      H—C—H;
   |
   H        + HCl
```

II

```
   Cl
   |
H—C—CH3     H—C—CH3
   |     =     ||
H—C—H       H—C—H
   |
   H         + HCl
```

III a

```
   Cl
   |
H—C—CH3         H—C—CH3
   |         =     ||
H—C—COOH        H—C—COOH ;
   |
   H             + HCl
```

III b

```
        Cl
        |
     H—C—CH3           H—C—CH3
        |          =      ||
HOCO—C—H           HOCO—C—H
        |
        H               + HCl
```

In den beiden ersten Fällen ist es ganz gleichgiltig, mit welchem der drei Wasserstoffatome des benachbarten Kohlenstoffs das Halogen austritt. Im Fall III aber entstehen zwei verschiedene Gebilde: cis- und trans-Modifikationen der Crotonsäure.

Als Beispiel für den Uebergang der doppelten Bindung in die dreifache und die räumliche Bedeutung der Abspaltung, sei die Bildung der Tetrolsäure aus den isomeren cis- und trans-β-Chlorcrotonsäuren angeführt:

```
Cl—C—CH3                                         Cl + C—CH3
   ||     gibt mit verd. Kali glatt bei 70°      |    |||
 H—C—COOH                                        H    C—COOH
```

```
CH3—C—Cl
     ||     spaltet sich erst bei 100° und nicht glatt.
   H—C—COOH
```

Der Einfluss der räumlichen Nähe ist hier ohne weiteres ersichtlich. —

Diese Abspaltungen von Halogenwasserstoff aus gesättigten Gebilden werden von *Wislicenus*, wie oben im Kapitel über intramole-

kulare Umlagerungen angeführt ist, für die Erklärung der ungesättigten Verbindungen verwertet. *Michaël* (J. pr. [2] 46, 402) hat eine Reihe von Einwänden vorgebracht, die hier angeführt werden sollen:

β-Jodbuttersaures Natrium sollte Isocrotonsäure geben, gibt aber Crotonsäure:

$$\begin{array}{ccccc}
J & & & & \\
| & & & & \\
CH_3-C-H & & CH_3-C-H & & H-C-CH_3 \\
| & \text{gibt statt} & \| & : & \| \\
H-C-COOH & & H-C-COOH & & H-C-COOH \\
| & & \text{Isocrotonsäure.} & & \text{Crotonsäure.} \\
H & & & &
\end{array}$$

α_2-Dibrombuttersaures Natrium sollte Bromisocrotonsäure geben, gibt aber Bromcrotonsäure:

$$\begin{array}{ccccc}
H & & & & \\
| & & & & \\
CH_3-C-H & & CH_3-C-H & & H-C-CH_3 \\
| & \text{statt} & \| & : & | \\
Br-C-COOH & & Br-C-COOH & & Br-C-COOH \\
| & & & & \\
Br & & & &
\end{array}$$

α-β-Dichlorbuttersaures Natrium gibt beide α-Chlorcrotonsäuren:

$$\begin{array}{ccccc}
Cl & & & & \\
| & & & & \\
CH_3-C-H & & CH_3-C-H & & H-C-CH_3 \\
| & \text{gibt} & \| & \text{und} & \| \\
Cl-C-COOH & & Cl-C-COOH & & Cl-C-COOH \\
| & & & & \\
H & & & &
\end{array}$$

Iso-α-β-Dichlorbuttersaures Natrium gibt ebenfalls beide α-Chlorcrotonsäuren:

$$\begin{array}{ccccc}
Cl & & & & \\
| & & & & \\
H-C-CH_3 & & H-C-CH_3 & & CH_3-C-H \\
| & \text{gibt} & \| & \text{und} & \| \\
Cl-C-COOH & & Cl-C-COOH & & Cl-C-COOH \\
| & & & & \\
H & & & &
\end{array}$$

während in beiden Fällen nur je e i n e α-Chlorcrotonsäure entstehen sollte. Analog ist der Verlauf bei der α-β-Dibrombuttersäure.

α-β-Dichlorbernsteinsäure gibt statt Chlormaleïnsäure (I) Chlorfumarsäure (II):

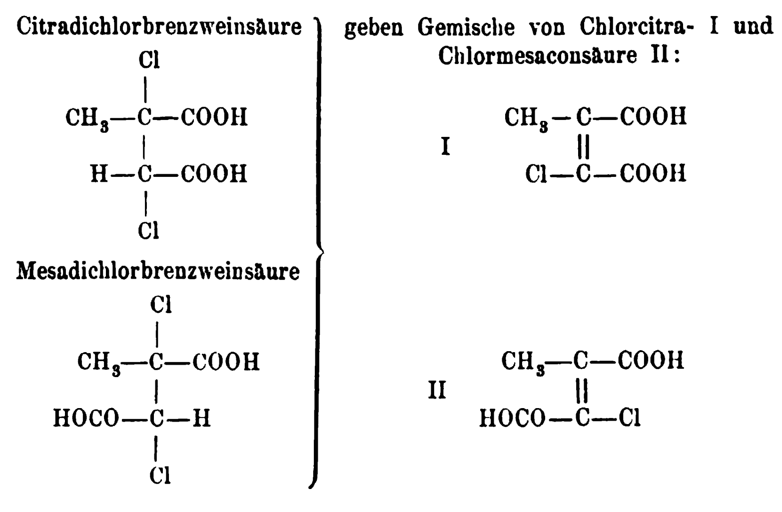
```
    H
    |
Cl—C—COOH        Cl—C—COOH        HOCO—C—Cl
    |          I     ||        II       ||
 H—C—COOH         H—C—COOH          H—C—COOH
    |
    Cl
```

van der Riet (Dissertation, Halle 1893) wies neuerdings nach, dass aus Dichlorbernsteinsäure zunächst Chlor m a l e ï n säure entsteht, wenn die umlagernde Wirkung der freiwerdenden Salzsäure durch Natriumacetatzusatz aufgehoben wird.

Michaël's Auffassung ist also i r r i g und der wirkliche Verlauf der Reaktion stimmt mit der *van't Hoff-Wislicenus'*schen Hypothese vollkommen überein. Dagegen findet *van der Riet* (l. c. p. 27) die quantitativ verlaufende Zersetzung des Isodichlorbernsteinsäureanhydrides in Chlormaleïnsäureanhydrid:

```
    H
    |
Cl—C—CO\             Cl—C—CO\
    |      >O   =        ||      >O
Cl—C—CO/              H—C—CO/
    |
    H
```

als in direktem Widerspruch mit den «jetzt» geläufigen stereochemischen Vorstellungen stehend. —



während aus der Citradichlorsäure nur das Gebilde II, aus der Mesadichlorsäure nur die Modifikation I zu erwarten ist.

Es scheint darnach, dass die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in diesen Fällen in einzelnen Phasen erfolgt, wobei eine Wanderung z. B. des Chlors stattfinden kann, z. B.

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{Cl} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{H{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{Cl}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
\mathrm{Cl} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\leftarrow\mathrm{C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{Cl}
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
\mathrm{Cl} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{Cl{-}C{-}COOH} \\
\downarrow
\end{array}
$$

$$
= \begin{array}{c}
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
\| \\
\mathrm{Cl{-}C{-}COOH}
\end{array}
$$

Ist kein Wasserstoff an dem mit Halogen verbundenen Kohlenstoff vorhanden, so finden auch keine Umlagerungen statt. So ist es z. B. nicht möglich, die Dimethylmaleïnsäure (I) in Dimethylfumarsäure (II) überzuführen:

$$
\mathrm{I}\ \begin{array}{c}
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
\| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH}
\end{array}
\qquad
\mathrm{II}\ \begin{array}{c}
\mathrm{Cl} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{H}
\end{array}
\qquad
\mathrm{III}\ \begin{array}{c}
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
\| \\
\mathrm{HOCO{-}C{-}CH_3}
\end{array}
$$

Die Abspaltung aus dem hypothetischen Körper II kann eben nur wieder eintreten, wenn die «Korrespondenzen» von Methyl und Karboxyl wie in I vorhanden sind. Nur wenn H oder Cl mit CH_3 oder COOH den Platz wechseln würde, könnte das Gebilde

$$
\begin{array}{c}
\mathrm{Cl} \\
| \\
\mathrm{CH_3{-}C{-}COOH} \\
| \\
\mathrm{HOCO{-}C{-}CH_3} \\
| \\
\mathrm{H}
\end{array}
$$

zu Stande kommen, welches zur Dimethylfumarsäure (III) führen würde. —

Die Abspaltung von zwei Halogenatomen durch Metalle ist ebenfalls Gegenstand stereochemischer Studien gewesen und zwar können hier zwei Richtungen unterschieden werden: einmal die Bedeutung der Reaktion für die Konfiguration der an ihr beteiligten Körper und zweitens die Aufklärung der Umstände, unter denen die Abspaltung besonders leicht gelingt. In beiden Fällen ist die räumliche Nähe der Halogenatome von Bedeutung und es scheint, dass in einzelnen Fällen die Wirkung der räumlich benachbarten Gruppen sich ebenfalls äussert. So kann der Umstand, dass der Verlauf folgender Reaktion [1]) nicht zum Halogenkörper, sondern zu dem ungesättigten Derivat führt, auf die «Kollisionen» im Sinne der dynamischen Hypothese zurückgeführt werden:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ Cl-C-COOC_2H_5 \\ | \\ Na \\ \\ Na \\ | \\ Cl-C-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + J_2 = \begin{array}{c} JNa \\ \\ JNa \end{array} + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ Cl-C-COOC_2H_5 \\ | \\ Cl-C-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{c} ClNa \\ \\ ClNa \end{array} + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C-COOC_2H_5 \\ \| \\ C-COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + J_2$$

Auch die Unbeständigkeit von gewissen Körpern, welche beide Halogenatome an e i n Kohlenstoffatom gebunden enthalten, kann auf den «Mangel an Platz für die Schwingungen der Atome» zurückgeführt werden, wie dies z. B. *Overton* (B. XXVI, 19) für die Ketochloride (I):

$$\text{I} \quad \begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6-C-C_6 \\ | \\ Cl \end{array} \qquad\qquad \text{II} \quad \begin{array}{c} Cl \\ | \\ C_6-C-H \\ | \\ Cl \end{array}$$

im Gegensatz zu den Aldehydchloriden (II) geltend macht.

1) C. A. *Bischoff* und *Rach*, B. XVII, 2787.

Bei den nach folgendem Typus verlaufenden Prozessen:

$$\begin{array}{l} Br-C-COOX \\ \quad\; \| \\ XO\cdot CO-C-Br \end{array} + Zn = ZnBr_2 + \begin{array}{l} C-COOX \\ \| \\ C-OOOX \end{array}$$

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ H-C-COOX \\ | \\ H-C-COOX \\ | \\ Br \end{array} + Zn = ZnBr_2 + \begin{array}{r} H-C-COOX \\ \| \quad\quad \\ XO.CO-C-H \end{array}$$

scheint ebenfalls (vgl. *Michaël*, J. p. [2] 46, 406) Platzwechsel vorzukommen, so dass es zunächst noch aufzuklären ist, unter welchen Kautelen der der Theorie nach zu erwartende Verlauf des Prozesses wirklich zu erzielen ist.

Auch die Abspaltung von Wasser unter dem Einfluss von chemischen Agentien kann mit Rücksicht auf die räumlichen Verhältnisse verfolgt werden. Es bestehen hier dieselben Beziehungen wie bei dem Austritt von Wasser ohne Zuhilfenahme chemischer Mittel. Der Vollständigkeit wegen sei auf die isomeren Oxime hingewiesen, bei welchen die I. Form die Reaktion im Sinne des angegebenen Schemas zeigt, während die II. Form keine Wasserabspaltung erleidet:

$$\text{I} \qquad \begin{array}{l} R-C-H \\ \| \\ N-OH(X) \end{array} = \begin{array}{l} R-C \\ \vdots \\ N \end{array} + \begin{array}{l} H \\ | \\ OH(X) \end{array}$$

$$\text{II} \qquad \begin{array}{r} R-C-H \\ \| \quad \\ (X)HO-N \quad \end{array} : \text{intakt.}$$

Die in der ersten Form enthaltene «Synstellung» führt auch zum Zerfall in Kohlensäure und Essigsäure, z. B. bei dem folgenden Gebilde:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-COOH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N-O-CO-CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-C \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad N \end{array} + CO_2 + \begin{array}{l} H \\ | \\ O-CO-CH_3. \end{array}$$

Der Einfluss der verschiedenen Gruppen ist hier schon teilweise aufgeklärt (vgl. *Hantzsch*, Grundriss der Stereochemie, p. 130 ff.).

Der Zerfall der Synaldoximacetate in Nitrite:

$$\begin{array}{l} X-C-H \\ \quad \| \\ \quad N-O-CO-CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} X-C \\ \quad ||| \\ \quad N \end{array} + HO-CO-CH_3$$

ist von *A. Hantzsch* (Ph. Ch. XIII, 509) rücksichtlich der Geschwindigkeit genauer studiert worden. Hierbei ergab sich folgende Skala:

X	C	X	C
m-$NO_2 \cdot C_6H_4$.	0,000128	p-$CH_3 \cdot C_6H_4$.	0,000475
p-$Cl \cdot C_6H_4$ . .	0,000371	C_6H_5	0,000552
C_4H_3S . . .	0,000408	p-$C_2H_5O \cdot C_6H_4$.	0,000564
p-$CH_3O \cdot C_6H_4$.	0,000410	p-$Br \cdot C_6H_4$ . .	0,000619
		p-$J \cdot C_6H_4$ . .	0,000696
$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3$.	0,000474	p-$CN \cdot C_6H_4$ . .	0,0008(?)
		p-$NO_2 \cdot C_6H_4$. .	0,0008

Auch für viele andere Abspaltungsreaktionen lassen sich noch räumliche Beziehungen geltend machen. Wir wollen hier nur noch anfügen, dass man sogar nicht davor zurückgeschreckt ist, selbst kompliziertere Prozesse räumlich zu verfolgen, wie z. B. den Abbau des Benzols zu Maleïnsäure (*Kekulé,* A. 223, 170),

$$\begin{array}{c} H \\ C \\ HC \quad CH \\ | \quad\; | \\ HC \quad CH \\ C \\ H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO \quad H \\ CCl_3 \quad C \\ \| \\ C \\ HO-CO \quad H \end{array} \qquad \begin{array}{c} CO \quad H \\ HO \quad C \\ \| \\ HO \quad C \\ CO \quad H \end{array}$$

die Oxydation des Phenols zur Mesoweinsäure (*Döbner,* B. XXIV, 1755), die Entstehung von Dichlormaleïnsäure aus γ-Amidophenol, die Bildung von Maleïnsäureabkömmlingen aus Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivaten u. a. m.

VIII. Grenze allgemeiner Reaktionen.

Es giebt eine grössere Anzahl von Reaktionen, welche, soweit sie bisher studiert sind, stets einen analogen Verlauf zeigen. So hat sich z. B. bei den Alkylierungen des Acetessigesters und Malonsäureesters fast jede Reaktion erreichen lassen. Indess wird man nicht fehlgehen zu behaupten, dass nicht jedes Alkylradikal sich mit gleicher Leichtigkeit wird einschieben lassen. Sehr häufig macht man die Beobachtung, dass gewisse Reaktionsprodukte, die am Anfang einer homologen Reihe als Nebenprodukte in untergeordnetem Masse auftreten, von einer gewissen Grösse des Komplexes an, die betreffende Nebenreaktion zur Hauptreaktion machen. Man war sich seither über die Ursachen dieser Verhältnisse nicht klar geworden. Die Berücksichtigung der Fernwirkung («räumliche Nahewirkung») verspricht auch auf diesem Gebiete Licht zu verbreiten. Die dynamische Hypothese ging ja in ihrer Erweiterung gerade von den hierher gehörenden Fällen aus. Der dynamische Einfluss der Alkylgruppe, welcher oben im Kapitel über intermolekulare Umlagerungen geschildert wurde, trat zuerst deutlich im folgenden Falle[1]) hervor:

Natriummalonsäureester und Bromisobuttersäureester reagiert in zweierlei Weise:

$$
\text{I} \qquad
\begin{array}{c}
\qquad COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
H{-}C{-}COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
\qquad Na \\
\\
\qquad Br \\
\qquad | \\
CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
\qquad CH_3
\end{array}
= \begin{array}{c} Na \\ | \\ Br \end{array} +
\begin{array}{c}
\qquad COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
H{-}C{-}COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 \\
\qquad | \\
\qquad CH_3
\end{array}
$$

1) *C. A. Bischoff* und *Tigerstedt*, B. XXIII, 1941.

$$
\text{II}\qquad
\begin{array}{c}
COOC_2H_5 \\
| \\
H-C-COOC_2H_5 \\
| \\
Na \\
\\
Br \\
| \\
CH_3-C-COOC_2H_5 \\
| \\
CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{c}
Na \\
| \\
Br
\end{array}
+
\begin{array}{c}
COOC_2H_5 \\
| \\
H-C-COOC_2H_5 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
H-C-COOC_2H_5 \\
| \\
CH_3
\end{array}
$$

Die erste Reaktion überwiegt quantitativ.

Monoalkylmalonsäureester reagieren in derselben Weise, doch überwiegt der Vorgang, welcher der zweiten Gleichung entspricht, ja er ist sogar, wenn das Erhitzen ohne Druck durchgeführt wird, der einzige. Unter den Alkylen nimmt das Isopropyl eine gesonderte Stellung ein, indem der Verlauf der Reaktion weder im Sinne der Gleichung I, noch in dem der zweiten ein nennenswerter ist. Die nach diesen Gleichungen zu erwartenden Gebilde:

$$
\text{I}\qquad
\begin{array}{c}
H \quad COOC_2H_5 \\
| \qquad | \\
CH_3-C-C-COOC_2H_5 \\
| \qquad | \\
CH_3C-COOC_2H_5 \\
/ \quad \backslash \\
CH_3 \quad CH_3
\end{array}
\qquad\qquad
\text{II}\qquad
\begin{array}{c}
H \quad COOC_2H_5 \\
| \qquad | \\
CH_3-C-C-COOC_2H_5 \\
| \qquad | \\
CH_3\ CH_2 \\
| \\
CH_3-C-COOC_2H_5 \\
| \\
H
\end{array}
$$

zeigen eine gewisse Häufung von Methylgruppen in einem verhältnismässig kleinen Raum. Die Idee von der «Kollision der Schwingungsbahnen» führte dazu, diese Gebilde als «dynamisch unbegünstigte» zu erkennen und hieraus den negativen Verlauf der Reaktion zu erklären. —

Ich will nun versuchen, an einer Reihe prägnanter Beispiele zu zeigen, dass dieser Grundgedanke der weiteren Verwertung zugänglich ist und dass es eine der Hauptaufgaben der experimentellen Bearbeitung der dynamischen Hypothese sein wird, jenen Kollisionen in möglichst vielen Systemen nachzuspüren, um zu einer Theorie zu gelangen, welche eine Prognose des abnormen Verlaufes gewisser Reaktionen gestattet. Schon aus den zuletzt gegebenen Formeln ist ersichtlich, dass gerade jene Stellen, die wir als räumlich nahe kennen (γ und δ), von den kollidierenden Gruppen besetzt sind.

Solche Kollisionsverhältnisse werden sich in zweierlei Weise äussern: einmal darin, dass der Erzeugung derartiger Systeme sich besondere Schwierigkeiten entgegenstellen und zweitens darin, dass Gebilde dieser Art zu einer besonderen Zersetzung, einem Zerfall in einfache Komponenten zustreben müssen. Eine sehr charakteristische Aeusserung im letzteren Sinne zeigt sich beim Vergleich folgender Reaktionen:

Normaler Verlauf:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ H-C-O-H \\ | \\ H-C-O-H \\ | \\ H \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} H \\ | \\ H-C\diagdown \\ |\quad\;\; >O \\ H-C\diagup \\ | \\ H \end{array}$$

Abnormer Verlauf unter Umlagerung:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O-H \\ | \\ CH_3-C-O-H \\ | \\ CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C=O \end{array}$$

Abnormer Verlauf unter Zerfall [1]:

$$\begin{array}{c} CH_3\;CH_3 \\ |\quad\; | \\ CH_3-C-C-O-H \\ |\quad\; \vdots \\ CH_3\; \vdots \\ CH_3\; \vdots \\ |\quad\; \\ CH_3-C-C-O-H \\ |\quad\; | \\ CH_3\;CH_3 \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-O-H \\ | \\ CH_3-C-O-H \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3-C-CH_3 \\ \| \\ CH_3-C-CH_3 \end{array}$$

Durch ähnliche Verhältnisse kann die Zersetzung begründet werden, welche gewisse β-Oxysäuren bei der Destillation erleiden [2]:

1) *Couturier*, A. ch. [3] 26, 433.
2) *Schnapp*, A. 201, 65; *Jones*, ibid. 226, 388.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ C_2H_5-C-C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H-C=O \\ \\ H \\ | \\ C_2H_5-C-C_2H_5 \\ | \\ COOH \end{array} +$$

Es hat nun den Anschein, als ob im selben Sinne, wie mehrere Alkylreste, auch ein grösserer, z. B. Phenylcomplex, reagiert, wenn man z. B. den Zerfall der Mandelsäure bei der Destillation:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H-C-O-H \\ | \\ H-O-C=O \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H-C=O \end{array} + H_2O + CO$$

betrachtet.

Das Versagen gewisser Reaktionen, die bei der Essigsäure, der Propion- und Normalbuttersäure eintreten, bei den Derivaten der Isobuttersäure aber ausbleiben, deutet ganz allgemein auf die «kollidierenden» Verhältnisse der Methylgruppen hin. Aber auch bei Karboxylgruppen ist ähnliches beobachtet worden. So haben *Paal* und *Otten*[1]) die Umsetzung von Natriumacet- und Natriumformanilid (toluid) bei dem Chloressigester, α-Brompropionsäureester in normaler Weise gefunden:

$$\begin{array}{c} X-N-CO-X \\ | \\ Na \end{array} + \begin{array}{c} Cl \\ | \\ H-C-H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{c} Na \\ | \\ Cl \end{array} \quad \begin{array}{c} X-N-CO-X \\ | \\ H-C-H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Aber bei der Verwendung von α-Bromisobuttersäureester und Chlormalonsäureester:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ Br-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ Cl-C-H \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

1) B. XXIII, 2599.

war der Reaktionsverlauf ein abnormer. Daraus ist natürlich nicht zu schliessen, dass die erwarteten, aber nicht entstandenen Gebilde überhaupt nicht existenzfähig wären, denn es ist z. B. auf einem andern Weg gelungen, einen Vertreter des Typus [1]):

$$
\begin{array}{c}
X—N—CO—X \\
| \\
CH_3—C—CH_3 \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
$$

zu erzeugen. Der abnorme Verlauf äussert sich häufig darin, dass die Verkettung statt zwischen h e t e r o g e n e n Resten, zwischen den g l e i c h e n Komplexen eintritt. So reagiert z. B. Dinitrostilbenbromid mit Natriummalonsäureester nicht im Sinne der Gleichung I, sondern unter Bildung von Dinitrostilben und Acetylentetracarbonsäurester (II) [2]):

I

$$
NO_2C_6H_4—\overset{H}{\underset{Br}{C}}—\overset{H}{\underset{Br}{C}}—C_6H_4NO_2 + C_2H_5O\cdot CO—\overset{Na}{\underset{C_2H_5O\cdot CO}{CH}}\ \overset{Na}{\underset{COOC_2H_5}{HC}}—COOC_2H_5
$$

$$
= 2\,NaBr + \begin{array}{c} NO_2C_6H_4—\overset{H}{C}——\overset{H}{C}—C_6H_4NO_2 \\ C_2H_5O\cdot CO—\underset{C_2H_5O\cdot CO}{C\cdot H}\ \ \underset{COOC_2H_5}{H\cdot C}—COOC_2H_5 \end{array};
$$

II

$$
NO_2C_6H_4—\overset{H}{C}=\overset{H}{C}—C_6H_4NO_2 + C_2H_5O\cdot CO—\overset{H}{\underset{C_2H_5O\cdot OC}{C}}—\overset{H}{\underset{COOC_2H_5}{C}}—COOC_2H_5
$$

1) *C. A. Bischoff* und *Mintz*, B. XXV, 2344.
2) *C. A. Bischoff*, B. XXI, 2075.

Auch aus Natriumdesoxybenzoïn und Monobrommalonsäureester entsteht nicht die Verbindung[1]:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ H-C-COOC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{sondern:} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-CH-CO-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CO-C_6H_5 \end{array}$$

Neuerdings hat es sich ferner ergeben, dass der Acetessigester noch mehr zu Kollisionen führt als der Malonsäureester. Bei letzterem hatte der α-Bromisobuttersäureester der Hauptmenge nach das normale Verkettungsprodukt I geliefert:

$$\text{I} \quad \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ H-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array} \qquad \text{II} \quad \begin{array}{c} CO-CH_3 \\ | \\ H-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Der analog konstituierte Körper II war aber beim Acetessigester überhaupt nicht entstanden und als die Reaktion durch Anwendung höherer Temperatur und Druck ergiebiger gestaltet wurde, traten die Reste der Isobuttersäure nicht mit dem Acetessigester, sondern unter einander in Verkettung und lieferten die Ester der Tetramethylbernsteinsäure, bezw. Trimethylglutarsäure:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3-C-H \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3-C-CH_3 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Hier ist klar ersichtlich, dass der Unterschied im Verhalten des Acetessig- und Malonsäureesters in jenem Teil der Molekel zu suchen ist, in welchem bei ersterem Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung, bei letzterem Kohlenstoff-Sauerstoffbindung vorhanden ist:

1) *Knövenagel*, B. XXI, 1357.

$$\begin{array}{lcl}
O{=}C{-}CH_3 & \qquad\qquad & O{=}C{-}O{-}C_2H_5 \\
\quad\; | & & \quad\; | \\
H{-}C{-} & & H{-}C{-} \\
\quad\; | & & \quad\; |
\end{array}$$

Offenbar gestattet die letztere ein Ausweichen bei den Kollisionen bis zu einem gewissen Grad, während die räumlich stabilere Verkettung zweier Kohlenstoffatome ein solches Ausweichen nicht gestattet[1]). —

Nunmehr werden auch andere Reaktionen verständlich, für deren abnormen Verlauf man bisher keine Erklärung fand. Der Natriummalonsäureester verbraucht ein Atom Jod und liefert mit normaler Ausbeute den Acetylentetracarbonsäureester:

$$\begin{array}{lcccl}
\quad\; COOC_2H_5 & & & & \\
\quad\; | & & & & \\
H{-}C{-}COOC_2H_5 & & & & \quad\; COOC_2H_5 \\
\quad\; | & & & & \quad\; | \\
\quad\; Na & J & & Na & H{-}C{-}COOC_2H_5 \\
 & +\,| & = 2 & | \;+ & \quad\; | \\
\quad\; Na & J & & J & H{-}C{-}COOC_2H_5 \\
\quad\; | & & & & \quad\; | \\
H{-}C{-}COOC_2H_5 & & & & \quad\; COOC_2H_5 \\
\quad\; | & & & & \\
\quad\; COOC_2H_5 & & & &
\end{array}$$

Die monoalkylsubstituierten Malonsäureester[2]) aber reagieren im angegebenen Sinne nur in quantitativ sehr untergeordnetem Betrage I und verbrauchen zwei Atome Jod (II):

$$\begin{array}{llccl}
 & \quad\;\; COOC_2H_5 & & & \\
 & \quad\;\; | & & & \\
 & CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 & & & \quad\;\; COOC_2H_5 \\
 & \quad\;\; | & & & \quad\;\; | \\
 & \quad\;\; Na & J & & CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 \\
I & & +\,| & = 2\,NaJ\,+ & \quad\;\; | \\
 & \quad\;\; Na & J & & CH_3{-}C{-}COOd_2H_5 \\
 & \quad\;\; | & & & \quad\;\; | \\
 & CH_3{-}C{-}COOC_2H_5 & & & \quad\;\; COOC_2H_5 \\
 & \quad\;\; | & & & \\
 & \quad\;\; COOC_2H_5 & & &
\end{array}$$

1) *C. A. Bischoff* und *P. Walden*, B. XXVI, 1457.
2) *C. A. Bischoff* und *A. Hausdörfer*, A. 239, 110.

$$
\text{II}\quad
\begin{array}{c}
COOC_2H_5 \\
| \\
CH_3-C-COOC_2H_5 \\
| \\
Na
\end{array}
+ J_2 = NaJ +
\begin{array}{c}
COOC_2H_5 \\
| \\
CH_3-C-COOC_2H_5 \\
| \\
J
\end{array}
$$

Auch dies ist ein deutlicher Ausdruck der abstossenden Wirkung der Alkyl- bezw. Karboxylgruppen.

In den vorliegenden Beispielen zeigt sich der Widerstand bei der Verkettung von Kohlenstoff mit Kohlenstoff. Auch der Verkettung von Kohlenstoff mit Sauerstoff setzen gewisse Systeme Hindernisse entgegen. Während z. B. α-bromnormalbuttersaures Natrium in normaler Weise reagiert, wie die niedrigen Homologen:

$$
\begin{array}{c}
H \\
| \\
C_2H_5-C-Br \\
| \\
O=C-ONa
\end{array}
+
\begin{array}{c}
Na-O-C=O \\
| \\
Br-C-C_2H_5 \\
| \\
H
\end{array}
= 2\,NaBr +
\begin{array}{c}
H \\
| \\
C_2H_5-C-O-C=O \\
|\qquad\quad | \\
O=C-O-C-C_2H_5 \\
| \\
H
\end{array}
$$

nimmt die Reaktion beim α-bromisobuttersauren Natrium den folgenden Verlauf[1]):

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
| \\
CH_3-C-Br \\
| \\
O=C-ONa
\end{array}
=
\begin{array}{c}
Br \\
| \\
Na
\end{array}
+
\begin{array}{c}
CH_2 \\
\| \\
CH_3-C \\
| \\
O=C-O-H
\end{array}
$$

Daraus geht hervor, dass die Anhäufung von vier Methylgruppen in dem sechsgliedrigen Sauerstoff-haltigen Ringe (I) ein «dynamisch unbegünstigtes» System darstellt. Die gleiche Erfahrung wurde gemacht bei Versuchen, eine solche Anhäufung in sechsgliedrigen Stickstoff-haltigen Ringen (II) herbeizuführen[2]):

1) *C. A. Bischoff* und *P. Walden*, B. XXVI, 265.

2) *Tigerstedt*, B. XXV, 2931.

$$\text{I}\quad\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ CH_3 & - & C & -O- & C & = & O \\ & & | & & | & & \\ O & = & C & -O- & C & - & CH_3 \\ & & & & | & & \\ & & & & CH_3 & & \end{array}\qquad\qquad \text{II}\quad\begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & X & & & \\ & & | & | & & & \\ CH_3 & - & C & -N- & C & = & O \\ & & | & & | & & \\ O & = & C & -N- & C & - & CH_3 \\ & & & | & | & & \\ & & & X & CH_3 & & \end{array}$$

Es hat nun den Anschein, als ob auch in offenen Systemen, bei denen ja im Allgemeinen die Schwingungen ungehinderter sein werden als in den Ringen, eine Grenze des normalen Reaktionsverlaufes eintritt. Dies zeigte sich deutlich bei der Umsetzung von Natrium-o-nitrophenol mit den α-Bromsubstituten des Propion-, Normal- und Isobuttersäureesters. Der Verlauf der Reaktion war bei den beiden Erstgenannten glatt:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ ONa \end{cases} + \begin{array}{c} H \\ | \\ Br—C—X \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = NaBr + C_6H_4\begin{cases} NO_2 \quad H \\ \quad\quad\;\; | \\ O—C—X \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{cases}$$

während das aus α-Brombuttersäureester analog zu erwartende Gebilde, wie eigene zunächst mitzuteilende Beobachtungen ergaben:

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \quad CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ O—C—CH_3 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad COOC_2H_5 \end{cases}$$

nicht zu erhalten war [1]). Hier hätte man also auf die Kollision der in der Orthostellung befindlichen Nitrogruppen mit den Methylgruppen des Fettsäureesters zu schliessen, zumal p-Nitrophenol normal reagiert.

Der räumliche Einfluss der Orthostellung ist ja schon lange bekannt. Man kennt nicht allein Reaktionen, welche durch die Orthostellung der Substituenten begünstigt werden, wie zahlreiche Ringschliessungen, sondern man hat auch angefangen, Beobachtungen zu sammeln darüber, dass die Orthostellung namentlich gewissen Substitutionen in den Seitenketten h i n d e r l i c h ist.

---

1) *Bischoff*, Sitzungsprotokoll der russ.-phys.-chem. Gesellschaft 1893, Nr. 6, p. 5.

So beobachtete *Rudolf*[1]), dass die von *Lellmann* als «Chemische Influenz» bezeichnete Erscheinung sich bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenole verfolgen lässt. Es setzt sich nemlich o-Amidophenol mit dem genannten Agens bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}-O-H\\-N(H)-H\end{cases} + \begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>CO = 2\,HCl + C_6H_4\begin{cases}-O\\-N(H)\end{cases}\!\!>CO$$

um, während Pikraminsäure erst bei 130—140° reagirt und dann kein Ringgebilde, sondern ein Isocyanat liefert:

$$O_2N-C_6H_2(NO_2)\begin{cases}-OH\\-N(H)-H\end{cases} + Cl_2CO = 2\,HCl + O_2N-C_6H_2(NO_2)\begin{cases}-O-H\\-N{=}CO\end{cases}$$

Rudolf führt dies auf die «chemische Influenz» der zweiten zum Hydroxyl in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe zurück, bezw. auf die gemeinsame Influenz beider Nitrogruppen. Ob die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe auch bei Abwesenheit der p-Nitrogruppe dieselbe Influenz auf die mit Chlorkohlenoxyd sich abspielende Reaktion ausübt, ist eine offene Frage. — Vergleicht man diese Reaktion mit der oben erwähnten Umsetzung des Orthonitrophenols, so wird man wohl auch hier die Ursache des abnormen Verhaltens in der räumlichen Nähe der orthoständigen Gruppe mit der Verkettungsstelle (dem Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe) erkennen und daraus den Schlus ziehen, dass die Verknüpfung mit den kohlenstoffhaltigen Komplexen an diesen Stellen zu «Kollisionen» mit der Nitrogruppe führen muss. —

Auch bei Veresterungen aromatischer Säuren scheinen die Ortho-Substituenten hinderlich wirken zu können (vergl. *V. Meyer*, B. XXVII, 510).

Bemerkenswert sind ferner die Beobachtungen *Rosenstiehl*'s[2]). Der Genannte fand, dass bei gewissen Reaktionen:

$$C_6H_4(CH_3)-N(H)-CH_3 \text{ sich verhält wie } C_6H_4(H)-N(CH_3)-CH_3$$

1) J. pr. [2] 48, 441.
2) C. r. 115, 180.

$H-C_6H_3(CH_3)-N(CH_3)-CH_3$ sich verhält wie $CH_3-C_6H_3(H)-N(CH_3)-CH_3$

$H_2N-C_6H_3(CH_3)-N(H)-CH_3$ „ „ „ $H_2N-C_6H_3(H)-N(CH_3)-CH_3$

$H_2N-C_6H_3(CH_3)-N(CH_3)-CH_3$ „ „ „ $CH_3-N(H)-C_6H_3(H)-N(CH_3)-CH_3$

Er stellt daher folgende Regel auf: «Die in Ortho-Stellung zum Stickstoff befindliche Methylgruppe verleiht einem sekundären Amin gewisse Eigenschaften des tertiären, einem tertiären Amin mit freier Parastellung die Eigenschaft eines para-substituierten Amins, einem para-amidierten tertiären Amin die Eigenschaft eines asymmetrischen alkylierten Diamins».

Mit andern Worten lautet die Schlussfolgerung so, dass räumliche Nähe denselben Einfluss üben kann wie direkte Bindung (Strukturnähe), ein Gedanke, der auch den Betrachtungen *Vaubel*'s (J. pr. [2] 48, 75, 315) zu Grunde liegt (vgl. oben p. 791).

Insbesondere ist bei der Oximierung dieser Einfluss deutlich erkannt worden und zeigt, dass auch diese Reaktion ihre Grenzen besitzt. So liessen sich die beiden Ketone:

$C_6H_5-CO-C_6H_2(CH_3)_2-CH_3$ $\qquad$ $C_6H_5-CO-C(C_6H_5)_2-C_6H_5$

mit Hydroxylamin nicht umsetzen (B. XXIII, 2772, XXIV, 4052; A. 252, 14). Auch gewisse Kernketone tauschen ihren Sauerstoff nicht gegen den Isonitrosorest aus (*Kehrmann*, B. XXI, 3315; J. pr. [2] 40, 257). *Herzig* und *Zeisel* (B. XXI, 3493) führen folgende Fälle an, in denen weder Hydroxylamin noch Phenylhydrazin einwirkten:

```
           OH                               OH
           |                                |
           C                                C
         //  \     C2H5                   //  \     C2H5
C2H5—C        C  /              C2H5—C        C  /
     |        |  \                   |        |  \
     |        |    C2H5  oder        |        |    H
   O=C        C=O                  O=C        C=O
       \    /                          \    /
         C                               C
       /   \                           /   \
     H       C2H5                  C2H5      C2H5
```

```
                    OH
                    |
                    C
                  //  \     C2H5
         C2H5—C        C  /
und           |        |  \
              |        |    C2H5
            O=C        C=O
                \    /
                  C
                /   \
            C2H5      C2H5
```

Danach macht sich der Ersatz von Wasserstoff durch Alkyl nicht allein, wie *Kehrman* gezeigt hat, bei Chinonen der Ortho- oder Parareihe, sondern auch bei Metadiketonen geltend. —

Auch bei einer ganz andern Reaktion, welche *Lange* und *Zufall* (A. 271, 2) beschreiben, zeigt sich die bemerkenswerte Fernwirkung darin, dass die Grenze sehr bald erreicht wird:

```
R  Cl                  Cl    R
|  |                   |     |
C=C  + O2 =  O=C   +   C=O
|  |                   |     |
R  Cl                  Cl    R
```

Glatt verlief der Prozess, wenn R = Toluyl, weniger glatt, wenn R = Phenyl und gar nicht im angegebenen Sinne, wenn R = Metaxylyl:

```
      CH3
      |
   /‾‾‾‾\
   \____/
      |
      CH3
```

war.

Der Verlauf der Reduktion von gewissen o-Dinitrodibenzylbasen in alkalischer Lösung ist ein **dreifach** verschiedener, je nachdem, ob mit dem Stickstoff

$$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot \underset{\downarrow}{N} \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

ein Wasserstoffatom (I), ein fetter (II), oder ein aromatischer Rest (III) verbunden ist.

Lellmann und *Haas*[1]) erklären dies Verhalten durch folgende geometrische Auffassung der Sachlage:

«Man wird annehmen dürfen, dass Wasserstoff (I) und die fetten Alkylreste (II) . . . die Nitrobenzylgruppen anziehen, während bei den . . . Phenyl- und Tolylgruppen (III) eine abstossende Wirkung vorauszusetzen ist.»

Die Konfigurationen sind hiernach für die drei Kategorien:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} O_2N-R \\ | \\ H-N \\ | \\ O_2N-R \end{array} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} O_2N-R \\ | \\ H_3C-N \\ | \\ O_2N-R \end{array} \qquad \text{III}\quad \begin{array}{r} R-NO_2 \\ | \\ C_6H_5-N \\ | \\ R-NO_2 \end{array}$$

«In der Konfiguration III lässt sich vermöge der (durch die abstossende Wirkung der Phenylgruppe bewirkten) grösseren Annäherung der Nitrobenzylreste an einander und da sonst kein Hindernis vorhanden ist, die intramolekulare Bildung der Azogruppe leicht verstehen.

In I sind die Reste vielleicht weiter entfernt, ausserdem stellt sich der intramolekularen Verknüpfung der Stikstoffatome der Wasserstoff mechanisch hindernd in den Weg und so erfolgt die Vereinigung mit den Stickstoffatomen eines zweiten Moleküls.

In II endlich ist das grosse Volumen der Methyl- (Aethyl- u. s. w.) Gruppe ein mechanisches Hindernis nicht nur für die intramolekulare Bildung der Azogruppe, sondern auch für die genügend grosse Annäherung der Stickstoffatome von zwei verschiedenen Molekülen aneinander und so bleibt die Bildung der Azogruppen überhaupt aus; da den Stickstoffatomen hier die Möglichkeit zur Vereinigung nicht gegeben ist, so nehmen sie, auch in der alkalischen Flüssigkeit, leicht Wasserstoff auf und bilden Amidogruppen.» —

Die interessantesten Vergleichsobjekte für die Aufklärung der dynamischen Wirkungen bieten die Phenyl- und Methylgruppen dar. Erstere beanspruchen offenbar einen grösseren Raum als die letzteren. Es wäre aber übereilt, daraus den allgemeinen Satz abzuleiten, dass durch Phenyl-

1) B. XXVI, 2889.

gruppen in allen Systemen grössere Kollisionen und dadurch leichter ein abnormer Verlauf des Prozesses herbeigeführt würden. Gerade in Folge davon, dass die Phenylgruppen für ihre Schwingungen einen grösseren Raum beanspruchen, können dieselben in gewissen Systemen weiter entfernt sein von der kritischen Verkettungsstelle. Dadurch würden dann an dieser noch andere Radikale Platz haben, ohne zu kollidieren. Zwei Beispiele mögen diesen Gedanken illustrieren. Acetessigester verkettet sich nicht mit dem Reste der Isobuttersäure (s. o. p. 822) zu dem Gebilde:

$$\begin{array}{rcl} & CO-CH_3 & \\ & | & \\ H- & C & -COOC_2H_5 \\ & | & \\ CH_3- & C & -COOC_2H_5 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

Wohl aber tritt ein tertiäres Kohlenstoffatom mit dem Acetessigester nicht nur einmal, sondern sogar — entgegen der Erwartung im Sinne der Strukturtheorie — zweimal in Verkettung, wenn drei Phenylgruppen angelagert sind:

$$\text{statt}\quad \begin{array}{rcl} & CO-CH_3 & \\ & | & \\ H- & C & -COOC_2H_5 \\ & | & \\ C_6H_5- & C & -C_6H_5 \\ & | & \\ & C_6H_5 & \end{array} \quad\text{entsteht}\quad \begin{array}{rcccl} & C_6H_5 & & CO-CH_3 & \\ & | & & | & \\ C_6H_5- & C & - & C & -COOC_2H_5 \\ & | & & | & \\ & C_6H_5 & C_6H_5- & C & -C_6H_5 \\ & & & | & \\ & & & C_6H_5 & \end{array}$$

Dies würde dafür sprechen, dass die Entfernung der Phenylreste vom Methankohlenstoff so gross ist, dass in dem letzten Gebilde von Kollision nicht die Rede sein kann. Im Zusammenhang mit dieser Annahme scheint dann auch die leichte Beweglichkeit des letzten Methanwasserstoffatomes: Ersatz durch OH, OC_2H_5 etc. verständlich. Denn im Sinne der dynamischen Hypothese müssen gewisse Molekularbestandteile umso leichter reagieren, je mehr freier Raum die Annäherung der Reagentien gestattet und je mehr Raum für die Schwingungsbahnen der neu eintretenden Bestandteile vorhanden ist.

Auch der Umstand, dass man bisher nur das Dimethyl m a l e ï n säureanhydrid erhalten hat, während die Dimethyl f u m a r säure fehlt, dass dagegen bei den Diphenylsubstituten beide Formen vertreten sind [1]):

1) Vgl. übrigens: *Anschütz* und *Bendix*, A. 259, 66.

$$\begin{array}{l} CH_3—C—CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle O \\ CH_3—C—CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3—C—COOH \\ \qquad\quad \| \\ HOCO—C—CH_3 \end{array}$$

(existiert) (fehlt)

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CO \\ \qquad\;\; \| \qquad\quad \rangle O \\ C_6H_5—C—CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5—C—COOH \\ \qquad\quad \| \\ HOCO—C—C_6H_5 \end{array}$$

(existieren beide)

würde so zu erklären sein, dass die Annäherung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome in den letzteren Fällen nicht so gross ist wie im ersteren, wodurch die Existenzfähigkeit der letzten Form bedingt wäre.

Andererseits lässt sich auch zeigen, dass die Anhäufung zu vieler Phenylgruppen zur Grenze einzelner Reaktionen führt. So erhält man z. B. aus Tetrachlorkohlenstoff und Benzol nicht: Tetraphenylmethan, sondern Triphenylmethanchlorid (*Friedel* und *Craft's* A. ch. [6] 1, 502):

$$Cl—\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}—Cl + 4\ C_6H_6 \text{ nicht} = 4\ HCl + C_6H_5—\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}—C_6H_5$$

$$\text{sondern} = 3\ HCl + C_6H_5—\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}—C_6H_5$$

Während Tetraphenyläthan und Tetraphenyläthylen erhalten worden sind, scheint Hexaphenyläthan bisher nicht darstellbar zu sein:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ H—C—C_6H_5 \\ | \\ H—C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C—C_6H_5 \\ \| \\ C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5—C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5—C—C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

existieren. fehlt.

Versuche, den letzteren Körper durch Einwirkung von Silber oder Natrium auf Triphenylmethanbromid zu erhalten, schlugen fehl.

Die experimentelle Verfolgung des dem Vorstehenden zu Grunde gelegten Gedankens wird in erster Linie eine stufenweise Erkenntnis des Einflusses der verschiedenen Molekularbestandteile anzustreben haben. Erst aus einer grossen Fülle von neu zu schaffendem Material werden sich Schlüsse von allgemeiner Giltigkeit ziehen lassen. Immerhin glaube ich jetzt schon darauf hinweisen zu sollen, dass die Einführung von solchen Vorstellungen, welche mehr der Mechanik entlehnt sind, zum Teil schon zu Ergebnissen geführt haben, die ohne Berücksichtigung der räumlichen und dynamischen Verhältnisse, nicht in dem Zusammenhang erhalten worden wären, wie dies beispielsweise schon jetzt bei so verschiedenen Körperklassen in Bezug auf den Einfluss des Methylradikales geschehen ist. Noch sind wir weit davon entfernt, angeben zu können, in welchen Bahnen die drei Wassertoffatome im Methylradikal schwingen. Wenn wir aber mit der Zeit dazu kommen, zu erfahren, in welchen Systemen dieselben in ihren Schwingungen behindert sind, so wird sich vielleicht einmal auch ein Rückschluss ziehen lassen auf die Lage der Bahnen, in welchen die genannten Atome schwingen und dann wird die Anwendung der allgemeinen Grundsätze der Mechanik, der Gesetze des Gleichgewichts und der Bewegung auf den inneren Zustand der chemischen Molekeln — dem Arbeitsfelde des Chemikers ein klein wenig näher gerückt sein.

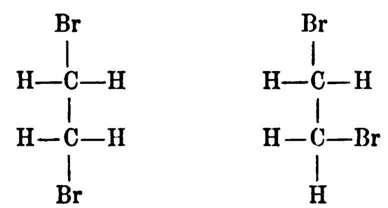


Nachtrag.

Beim Zählen der Zeilen sind die Seiten-Ueberschriften, Figuren und Fussnoten nicht, wohl aber die von chemischen Formeln ausgefüllten Zeilen mitgerechnet.

Die Litteratur ist berücksichtigt, bis zu den beim Verzeichnis der Abkürzungen (s. o. am Schluss des Inhaltsverzeichnisses) angegebenen Band- und Seitenzahlen.

S. 16. *Paterno* (Gazz. chim. XXIII [1] 35) teilt das Original seiner Publikation von dem Jahre 1869 mit. Aus demselben geht hervor, dass seine Betrachtungen (s. o. p. 16) nicht, wie *Besredka* (p. 3 des oben p. 135 zitierten Werkes) anführt, auf die Möglichkeit der Existenz von mehreren Isomeren der Form C_2HX_5 sich bezogen, sondern auf die Möglichkeit, dass drei Isomere der Form $C_2H_4X_2$ existierten. Von diesen sagt *Paterno:* Angenommen, dass wirklich drei isomere $C_2H_4Br_2$ existierten, so erklärten sich dieselben leicht, ohne dass es nötig ist, einen Unterschied in den vier Kohlenstoffvalenzen anzunehmen, wie es *Butlerow* glaubt, wenn man nämlich »die vier Kohlenstoffvalenzen im Sinne der vier Winkel des regulären Tetraëders disponiert« annimmt. Für den Fall, dass die beiden Bromatome mit verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sind, unterscheidet *Paterno,* dass sie alsdann entweder symmetrisch oder unsymmetrisch verteilt seien, was in den modernen Formeln folgendermassen auszudrücken wäre:



S. 24. Z. 2 v. u. lies:
«symmetrischen« statt »unsymmetrischen«.

S. 76. Z. 9 v. u. füge bei:
Retgers (Z. Kr. XXII, 273) macht darauf aufmerksam, dass die drei Tetrajodide

$$CJ_4 \qquad Si\,J_4 \qquad Sn\,J_4$$

angeblich sämmtlich in regulären Oktaëdern auftreten, so dass sie sehr

wahrscheinlich einander isomorph sein werden. (Erstes Beispiel einer Isomorphie zwischen Kohlenstoff einerseits und Silicium und Zinn andrerseits.)

$SnBr_4$ ist rhombisch und möglicherweise isomorph mit $SnCl_4$ und mit der schwarzbraunen doppeltbrechenden Modifikation des SnJ_4.

S. 97. Z. 17 v. u. lies:
»×« statt »+«.

S. 100. *Pickering*[1]) urteilt über die Hypothese von *Hantzsch* und *Werner* folgendermassen: »The absurdity of the tetrahedron conception becomes more glaring, when we pass from triad to pentad nitrogen compounds«.

Er kommt für die letzteren Verbindungen schliesslich zu einer Annahme, welche der von *Behrend* (s. o. p. 106 Fig. 161) am ähnlichsten ist und berechnet daraus für NR_4R' keine, für $NR_3R'R''$ vier Isomere etc.

S. 121. Z. 12 v. u. lies:
»Nahewirkung« statt »Nachwirkung«.

S. 127. *Teplow* hat neuerdings die Schwingungsknotentheorie auf das Benzol, Toluol und Anthracen ausgedehnt und die betreffenden Betrachtungen in einer besonderen Broschüre in russischer Sprache niedergelegt: *St. Petersburg*, 1893. Typographie der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

S. 140. Bei Fussnote 1) setze zu:
Merling, A. 278, 54.

Sachse[2]) versucht „eine Deutung der Affinität". Er setzt zwei ganz allgemeine Eigenschaften der Materie voraus: 1) Alle Körper sind magnetisch, nur die Intensität des Magnetismus ist verschieden. Da nach *Ampère's* Theorie ein Magnet ein System kleinster Theilchen ist, um welche oder in welchen Solenoidströme kreisen, so sollen diese Stromkreise in die Atome selbst verlegt werden.

2) Die allgemeine Massenanziehung geht in eine Abstossung über, sobald die Entfernung der Schwerpunkte kleiner als ein gewisser Grenzwert wird.

Diese beiden Eigenschaften der Materie speziell unter Zugrundelegung der Tetraëdergestalt des Kohlenstoffatomes ergeben für das letztere folgende Begriffe:

1) Journ. of the chem. soc. 63, 1069.
2) Zeitschrift für phys. Chemie XI, 185.

Bindung. Einfache = stabile Punktberührung; doppelte = stabile lineare Berührung; dreifache = stabile Flächenberührung.

Wertigkeit: Anzahl der stabilen Punktberührungen, die ein Atom gleichzeitig einzugehen vermag („Affinitätspunkte").

Affinitätsaxen: Verbindungslinie des Tetraëdermittelpunktes mit den Eckpunkten.

Gesetz der Atomverkettung: Wenn bei der Verkettung zweier Atome ein oder zwei oder drei Affinitätspunkte des einen Atomes in Anspruch genommen sind, so ist stets die gleiche Anzahl von Affinitätspunkten des andern Atoms unwirksam geworden.

Aufgabe der Stereochemie: Bestimmung der „Normalkonfigurationen« d. h. derjenigen Anordnung der beweglichen Teile eines Systems, bei welcher unter Wahrung der Forderung der Strukturformel[1]) stabiles Gleichgewicht besteht. Es werden sodann die »bestimmenden Punkte« die »geometrische Form der Aufgaben« und die »natürliche Gleichgewichtslage« näher präzisiert und nach der Besprechung der »Ablenkungsarbeit« die »Normalkonfiguration der Polymethylene« berechnet, analog auch die der methylierten Bernsteinsäuren. Ferner verbreitet sich *Sachse* über folgende Punkte: Drehungsarbeit (Arbeitsleistung bei Bewegung des dritten bestimmenden Punktes); doppelte und dreifache Bindung; Affinitätsaxen; Polarität der Elemente, der Radikale; Dissociation; Einatomige Molekeln; Dissociation der Elektrolyte; Ungleichwertige und latente Affinitäten; Affinitätspunkte mit gemeinsamer Affinitätsaxe; Abnorme Kantenbindung und schliesst mit einer Betrachtung der Konfiguration der aromatischen Kohlenwasserstoffe folgendermassen: »Das Benzolmolekül verdankt seine Existenz der Thatsache, dass die Summe des Tetraëderkantenwinkels und des Oktaëderkantenwinkels genau 180° beträgt, oder, worauf es hier ankommt, dass zwei Tetraëderkantenwinkel, die Scheitelwinkel sind, gerade zweier Winkel von der Grösse des Oktaëderkantenwinkels zur vollständigen Ausfüllung des Kreises bedürfen. Denn ohne diese Thatsache wäre die Bedingung »Unbeweglichkeit in der stabilen Gleichgewichtslage« nicht erfüllbar, die abnormen Kantenbindungen könnten sich daher nie realisieren. Das Benzolmolekül, die charakteristischste aller Kohlenstoffverbindungen, wäre unmöglich«.

---

1) *E. Seelig* (Journ. f. prakt. Chemie [2] 49, 134) bringt neben andern Einwänden gegen die Stereochemie auch den vor, dass es unstatthaft sei, auf die modernen Strukturformeln stereochemische Spekulationen zu basieren.

J. W. Brühl (Journ. f. prakt. Chemie [2] 49, 239) äussert sich auf Grund einer ausführlichen kritischen Besprechung der Thatsachen dahin: »dass die Summe aller bis jetzt vorliegenden chemischen und physikalischen Erfahrungen in Bezug auf die Benzolverbindungen durch das *Sachse*'sche Modell vollständiger ausgedrückt wird, als durch irgend eine andere Vorstellung«.

E. Nickel [1]) bezeichnet in einer Abhandlung: »Die Ermittlung der stereochemischen Winkelgrössen auf krystallographischem Wege« die Wertigkeiten eines Kohlenstoffatomes als »Wertigkeitsstrahlen« in Anlehnung an den der Sprache der Mathematik entnommenen Ausdruck: »vierstrahliges Bündel«. Er weist sodann darauf hin, dass für den Fall C—C—C die Grösse des Winkels berechnet werden kann durch Zurückführung auf entsprechende krystallographisch bekannte Winkel. Der Winkel der Wertigkeitsstrahlen lässt sich durch den Winkel der Fläche ersetzen. Der Flächenwinkel zweier Tetraëderflächen ist aber auch gleich dem Flächenwinkel des Oktaëders, nämlich

$$70^0 \quad 31' \quad 43{,}6''$$
$$\text{bezw. } 109^0 \quad 28' \quad 16{,}4''.$$

Für den Fall C=C—C ist der Winkel der beiden Zentralen der Atomgruppe gleich dem Winkel der Kombination von O und ∞ O ∞ oder in *Miller*'schen Symbolen ∢ (111; 100):

$$54^0 \quad 44' \quad 8{,}2''$$
$$\text{bezw. } 125^0 \quad 15' \quad 51{,}8''.$$

Er nähert sich also sehr dem Winkel von 120°, welcher der *Kekulé*'schen Sechseckformel des Benzols zu Grunde liegt.

In einer andern Abhandlung [2]) äussert sich *E. Nickel* »über die räumliche Anordnung im Molekül«. Er charakterisiert das Auftreten der Stereoisomerie einerseits durch die Gegenwart sogenannter asymmetrischer Kohlenstoffatome, andererseits als »Seitlichkeitsisomerie«, indem z. B. bei den Atomgruppen C=C und C=N sowie bei den Ringbildungen eine charakteristische Ebene im Atomgefüge auftritt, die eine gewisse Seitlichkeit der Molekel bedingt. Zunächst versucht sodann *Nickel* eine Methodik der Konfigurationsbestimmungen anzudeuten, welche zum Teil nur eine Verallgemeinerung von bereits ausgeführten Konfigurationsermittelungen bestimmter Verbindungen ist und führt diese für die Fälle durch, welche durch Anbau und Abbau oder indirekt stammbaumartig zusammen-

1) Zeitschrift für phys. Chemie XII, 95.
2) l. c. p. 275.

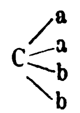
hängen (z. B. Aldosen) indem er das graphische Verfahren anwendet (Ordinate: rechtsdrehende, Abscisse: linksdrehende asymmetrische Kohlenstoffatome).

E. Molinari hat in einer Abhandlung »Stereochemie oder Motochemie?« [1]) eine Hypothese aufgestellt, der er den Namen »Motochemie« beilegt und von der er sagt, dass sie als von ganz allgemeinem Charakter, im Anfang nicht in vollkommener Weise durchgeführt werden kann. Er weist darauf hin, dass auch die seitherige Entwickelung der Stereochemie noch Vieles unerklärt lasse. Die hierbei angeführten Beispiele sind aber durchaus nicht alle einwurfsfrei. So giebt *Molinari* der »optisch aktiven Oxybrenztraubensäure« von *Will* die Formel: $CH_2OH.CO.COOH$. *Will* (B. XXIV, 405) giebt an, dass die Säure nicht im reinen Zustand isoliert werden konnte und dass ihre Lösung schwach links drehend ist. Die Säure könnte

```
       COOH                  COOH           COOH
        |                     |              |
I.  H—C—OH      oder II.  C=O      III. H—C—OH
        |                     |              |
    H—C=O                  CH2OH          CH2OH
```

sein. Da aber nur die Lösung optisch aktiv befunden wurde, so würde auch die Säure II in Lösung als Hydrat (III) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Die Orthonitro-m-chlorphenylmilchsäuren (s. o. p. 613) sind nicht, wie *Molinari* angiebt, von *Zelinsky*, sondern von *Eichengrün* und *Einhorn* untersucht worden. Die drei isomeren Zimmtsäuren gehören wohl zu der grossen Anzahl von Verbindungen, die z. T. noch als »physikalisch-isomer« bezeichnet werden. Die Ansicht *Molinari*'s (l. c. p. 119): die Chemiker hätten nie versucht, die Bewegung der Atome in der Molekel selbst zu studieren, ist bekanntlich auch nicht richtig. Ich verweise nur auf die Hypothesen von *Riecke* und *V. Meyer* (s. o. p. 90) und auf die von der dynamischen Isomerie (s. o. p. 115, 137, 432).

Der Grundgedanke der neuen Hypothese *Molinari*'s ist der folgende. Es wird angenommen, dass in dem System



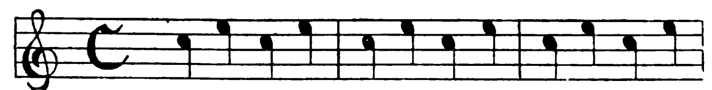
---

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] 48, 113 und Gazz. chimic. XXIII [2], 47.

das vierwertige Kohlenstoffatom vier Bewegungen in vier Zeiteinheiten macht, indem es successive gegen a, gegen das andere a, dann gegen b und endlich gegen das andere b stösst und dieselbe periodische Bewegung immer wieder erneuert. Die Stösse wiederholen sich mithin in der Ordnung a . a . b . b, a . a . b . b oder in der Notenschrift:



Es ist aber mit denselben Elementen, ohne die Struktur zu ändern, eine andere Art der Bewegung möglich, welche von der ersten verschieden ist: das Kohlenstoffatom stösst zuerst auf a, dann auf b, darauf auf das zweite a und das zweite b. Hieraus ergibt sich die Ordnung a . b . a . b, a . b . a . b oder, in der Notenschrift:



Dieser Grundgedanke wird dann für das *Benzol* erörtert. Die Hypothese führt, wie man sich leicht überzeugen kann, zur Konstruktion einer grösseren Zahl von Isomeren, als man solche bisher kennt. Dies wäre aber kein Grund, derselben die Existenzberechtigung im voraus abzusprechen, da wir gewiss mit fortschreitender Vervollkommnung unserer Trennungsmethoden eher mehr als weniger Isomere künftighin auffinden werden.

Die Anwendung der »*Motochemie*« basiert auf folgenden »Regeln«: »I. Wenn zwei Atome gleicher Elemente unter einander mit zwei oder mehr Valenzen gebunden sind, hat man Anhäufung von Energie, d. h. die zwei oder drei Stösse finden in einer Zeiteinheit statt (z. B. $>C{=}C<$; $-N{=}N-$; $-C{\equiv}C-$); dasselbe geschieht, wenn alle Valenzen eines Elementes mit einem einzigen Atom eines anderen Elementes mit höherer Wertigkeit gebunden sind ($>C{=}O$; $-C{\equiv}N$ etc.), was in vollkommenster Harmonie mit den wichtigsten Eigenschaften (grosse Reaktionsfähigkeit) der Ketone, Nitrile u. s. w. ist, und sogar den Grund eines solchen charakteristischen Verhaltens erklärt«.

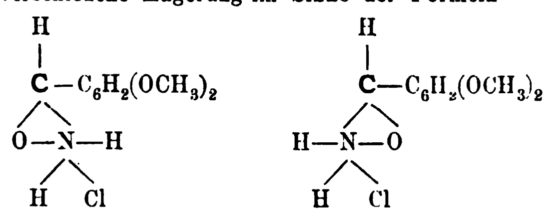
II. Verbindungen, bei welchen »Motoisomerie« möglich ist, werden nur *eine* der möglichen Bewegungen (s. o.) als *normalen* Zustand vorziehen. Für die Motoisomerie ist eine Asymmetrie der Atomgruppen notwendig, »aber in viel weitgehenderer Weise, als dies bis heute angenommen wurde«. Um die Umwandlung in die isomere Form (Aenderung des Bewegungstypus) hervorzurufen, bedarf es äusserer, mehr oder weniger kräftiger Angriffe unter der Bedingung, dass auch die innere Anordnung der Atomgruppen dazu günstig ist (Asymmetrie).

»III. Sind in einer Verbindung mehrere der Motoisomerie fähige Atomgruppen enthalten, so werden alle ihre Bewegung ändern müssen. . . Sind jene Gruppen ähnlicher Natur in gerader Zahl vorhanden, so kann eventuell die Hälfte in einem Sinne und die andere Hälfte im anderen Sinne sich bewegen.«

Die motoisomeren Verbindungen sollen durch ein μ unterschieden werden.

Die speziellen Anwendungen auf die Fälle der Oxime, Hydrazone, Semicarbazide, ungesättigte Säuren, Ketone etc. sind bei den einzelnen Verbindungen im Nachtrag (s. u.) erwähnt. Auch einzelne Beispiele von Heteromorphie (Eisensulfat, Calciumcarbonat, Titansäure) hat *Molinari* in den Bereich seiner Spekulationen gezogen. —

Fabinyi (Ph. Ch. XII, 576) glaubt, dass die von ihm am Asarylantialdoxim und seinen Salzen beobachteten Isomerieerscheinungen (vgl. unten $C_9H_{10}O_3N$. — $C_{11}H_{12}O_4N$. — $C_9H_{11}O_3NCl$. — $C_9H_{11}O_3NBr$) nicht durch verschiedene Lagerung im Sinne der Formeln



erklärt werden können, sondern versucht die Erklärung auf Grund folgender Darlegung, die sich, wie man sieht, nicht sehr weit von der von mir verfochtenen Idee der «dynamischen Isomerie» entfernt:

«Es können sich zwei Körper der gleichen Zusammensetzung und Struktur, aber in gewissem Grade von einander verschiedener geometrischer Konfiguration und dem entsprechenden, von einander wahrscheinlich etwas verschiedenen Energieinhalte bilden, und ausgerüstet mit der Tendenz, allmählich, unter Ausgleichung ihrer Energieunterschiede in ein und denselben Körper, dessen geometrische Konfiguration der stabilsten Gleichgewichtslage des Systems entspricht, überzugehen. Es erscheint auch möglich, dass dieser Uebergang in die stabile Gleichgewichtslage durch gewisse Einflüsse, welche auf die labilen Systeme z. B. erschütternd einwirken, beschleunigt, ja vielleicht in ganz kurzer Zeit herbeigeführt werden kann.»

Im Jahre 1893 erschienen ferner zwei speziell der Stereochemie gewidmete Monographieen: *A. Hantzsch*: «Stereochemie» in Ladenburg's Handwörterbuch[1]) der Chemie Band XI, als Sonderdruck unter

1) Breslau, *E. Trewendt.*

dem Titel «Grundriss der Stereochemie»; *A. Eiloart:* «A Guide to stereochemistry»[1]).

Der letzteren Schrift ist ein Verzeichnis der auf Stereochemie im weiteren Sinne bezüglichen Publikationen beigegeben, aus welchem hier folgende Zitate, die in diesem Buch keine Berücksichtigung gefunden haben, der Vollständigkeit wegen angeführt werden sollen:

L. Mann: Die Atomgestalt der chemischen Grundstoffe. Berlin 1883. — Der Atomaufbau in den chemischen Verbindungen und sein Einfluss auf die Erscheinungen. Berlin, F. Heinicke.

C. Simmen: Untersuchungen über die Constitution der chemischen Elemente und deren Verbindungen bei Annahme regelmässiger Anordnung im Raume. Basel 1876.

E. Swedenborg: Prodromus principiorum rerum naturalium sive novorum tentaminum chymiam et physicam experimentalem geometrice explicandi. — Amsterdam, John Osterwyk, 1721. Spätere Auflagen und Uebersetzungen 1727—1847.

C. F. Wenzel: Lehre von der Verwandtschaft der Körper. — Dresden 1777. G. A. Gerlach.

Schliesslich sei noch auf die Broschüre von *E. Meusel:* «Der Monismus der chemischen Elemente» (Liegnitz 1893. E. Scholz) hingewiesen und angeführt, dass das «Lehrbuch der organischen Chemie» von *V. Meyer* und *P. Jacobson,* Leipzig 1893, Veit & Cie, ebenfalls die stereochemischen Beziehungen der wichtigeren Verbindungen berücksichtigt und dass *V. Meyer* eine kurze Uebersicht der «Grundzüge der Stereochemie» in der «Chemiker-Zeitung» (1893 [II] 1869—1876) gegeben hat.

S. 141. Ueber den Anteil *Seebeck's* an der Entdeckung der Zirkumpolarisation organischer Körper: vgl. Briefwechsel *Seebeck's* mit *Biot* (A. ch. [3] 59, 326 ff.; C. r. 15, 962. 1842).

S. 142. Z. 13 v. o. lies:
«Drehungsvermögen» statt «Dehnungsvermögen».

S. 143. Die Rechts- und Linksmodifikationen sind indessen in physiologischer Beziehung verschieden: verschiedener Geschmack (vergl. die Asparagine, die Glutaminsäuren), verschiedenes Verhalten gegen Organismen (vergl. die Fälle der Spaltung durch Pilzkulturen, sowie die verschiedene Giftigkeit der Weinsäuren).

---

1) Zu beziehen durch die Agenten: *Alexander Wilson,* New-York 26 Delaweystr. oder *E. Pittard,* Halle, Louisenstr. 17.

S. 149. Optische Aktivität ohne asymmetr. Kohlenstoffatome: Neuerdings hat *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 454) auf Grund seiner synthetischen Versuche über Dipenten (Limonen) folgenden Satz ausgesprochen: «Die optische Activität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der *Le Bel-Van't Hoff*'schen Lehre gebunden ist».

Von den früher für aktiv gehaltenen Körpern, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen, die aber bei genauerer Untersuchung sich als inaktiv erwiesen, seien angeführt:

Propylalkohol (aktiv: *Chancell*, C. r. 68, 659, 726; — inaktiv: *Henninger*).

Styrol (aktiv: *Berthelot*, C. r. 63, 518; — inaktiv: *van't Hoff*, B. IX, 5; *Krakau*, B. XI, 1259; *v. Miller*, B. XI, 1450; *Weger*, A. 221, 68).

Trimethyläthylstibinjodid (aktiv: *Friedländer*, J. pr. 70, 449; — inaktiv: *Le Bel*, Bl. 27, 444).

β-Picolin, $NC_6H_4 . CH_3$ (aktiv: *Hesekiel*, B. XVIII, 3091; — inaktiv: *Landolt*, B. XIX, 157).

Chlorfumarsäure (aktiv: *Perkin*, Soc. 1888, 695; — inaktiv: *Walden*, B. XXVI, 212).

Chlormaleïnsäure (aktiv: *Perkin*, l. c.; — inaktiv: in gesättigter wässriger Lösung, desgleichen auch das flüssige Chlormaleïnsäureanhydrid [*Walden*]). —

Will (B. XXIV, 400) hat beim Abbau der Cellulose eine linksdrehende Oxybrenztraubensäure erhalten, der er die Formel: $CH_2OH . CO . COOH$ giebt; der Körper hat kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, trotzdem er aktiv ist, — immerhin könnte er aber auch eine andre Konstitution besitzen, z. B.: Formel I vgl. Nachtrag S. 5, wonach die Aktivität erklärlich erschiene; es kann aber auch die Aktivität von Verunreinigungen der Säure herrühren, da sowohl die Oxybrenztraubensäure wie ihre Salze nicht krystallisieren, sondern harz- oder firnissartige Produkte beim Eindampfen liefern. Dieselbe linksdrehende Säure findet sich auch unter den Zersetzungsprodukten des Rohrzuckers (*v. Lippmann*, B. XXVI, 3061).

Nach den letzten Aeusserungen von *Le Bel*[1]) (Bl. [3] XI, 258, 294)

---

1) Auch die Bemühungen, andre Verbindungen mit Doppelbindung in aktive Isomere zu spalten, sind erfolglos geblieben: Allylalkohol und α-Crotonsäure lieferten nach der Pilzkultur vollständig inaktives Ausgangsmaterial; *Le Bel* (Bl. [3] XI, 295) schliesst seine Mitteilung

hat seine Annahme von der Aktivierung der Citrakonsäure sich als falsch herausgestellt, indem der bei der Einwirkung von Pilzen auf diese Säure entstandene aktive Körper sich als Methyläpfelsäure erwiesen hat. Demnach ist auch dieses Argument gegen die Formulierung von *van't Hoff* über den Zusammenhang zwischen optischer Aktivität und Asymmetrie des Kohlenstoffs weggeräumt worden: als einziger, mit ihr im Widerspruch stehender Fall ist daher nur noch das Limonen zu betrachten, das, obwohl aktiv, nach *A. v. Baeyer* kein asymmetrisches Kohlenstoff im Sinne von *van't Hoff*'s Lehre besitzt; wie weit diese Erkenntnis berechtigt sein wird, eine Modifikation der seitherigen, in fast unabsehbaren Fällen bestätigten Theorie von *van't Hoff* herbeizuführen, müssen die weiteren Studien *A. v. Baeyer*'s lehren. —

S. 150. Vergl. auch die *Colson*'schen Ansichten über optische Aktivität und Asymmetrie: Bl. [3] VII, 810; IX, 87, 195.

Ueber optische Isomerie in Verbindungen mit geschlossener Kette: *Bouveault* (Bl. [3] XI, 144), dazu *Combes* (Bl. [3] XI, 261).

S. 153. Die Methoden der Spaltung inaktiver Körper in aktive sind die von *Pasteur* entdeckten:

1) Krystallisation der (Natron-Ammon- oder Natron-Kali-) Salze mit gemischten anorganischen Basen (1848: C. r. 26, 535; 27, 401; 28, 477; 29, 297, 433),
2) Krystallisation der (sauren) Salze mit aktiven organischen Basen (1853: C. r. 37, 162; A. 88, 213; cf. C. r. 51, 137),
3) Trennung durch die zerstörende Wirkung von Pilzen [1858] (vergl. die Quellen bei der Traubensäure).

In letzter Zeit sind jedoch Fälle bekannt geworden, wo eine Zerlegung der inaktiven Modifikation in die beiden aktiven Komponenten schon erfolgt

4) durch blosses Umkrystallisieren der Paraform z. B. aus Wasser:
   a) die beiden aktiven Asparagine,
   b) i-Glutaminsäure,
   c) i-Glutaminsäurechlorhydrat,
   d) Homoasparaginsäure,
   e) Gulonsäurelactone,
   f) i-Camphersäure,
   g) ev. i-Dimethyldioxyglutarsäure *Zelinsky*'s (B. XXIV, 4014).

---

folgendermassen: «On peut conclure de cette recherche que les premiers dérivés de l'éthylène ont réellement la forme plane qu'on leur avait attribuée.» —

S. 161. In dem weiteren Verlauf der Diskussion über die Hypothese von *Guye* haben sich noch geäussert *Colson* (Bl. [3] 9, 1), *Le Bel* (Bl. [3] IX, 4, 675), *Freundler* (Bl. [3] VII, 804; IX, 680; C. r. 115, 866), *Purdie* (Soc. 63, 241), *Frankland* (Soc. 63, 1416, 1430); vergl. ferner die Litteratur über die Konfiguration der Weinsäure; *Aignan* (C. r. 116, 273), *Quesneville* (Monit. scientif. 1893, 324).

In weiterem Ausbau seiner Hypothese hat *Guye* noch publiziert:

Ueber das Asymmetrieprodukt (C. r. 116, 1378): Ableitung desselben bei verschiedener Gruppierung der vier mit dem Kohlenstoff verbundenen Reste.

Ueber das Rotationsvermögen von Körpern einer homologen Reihe (C. r. 116, 1451; cf. auch 116, 1454; Soc. 63, 1416, 1430).

Ueber Superposition der optischen Wirkungen mehrerer in einer Molekel befindlichen asymmetrischen Kohlenstoffatome (Bl. [3] IX, 403).

Ueber Ableitung des Asymmetrieprodukts unter Abstraktion von dem Tetraëderschema (Bl. [3] IX, 403). S. a.: Arch. sc. phys. Genève [3] XXXI, 38, 164, woselbst *Guye* den Hinweis macht, dass die Polymerisation der Flüssigkeitsmolekeln die einfachen Gesetze der optischen Drehung verdunkeln könne.

Aehnliche Ueberlegungen wie *Guye* hat gleichzeitig mit diesem (1890) *Crum Brown* (Proc. cf. Roy. Soc. Edinb. XVII, 181) gemacht (vergl. darüber: Soc. 63, 241; C. r. 116, 1378 Fussnote).

S. 162. Ausführliche Mitteilungen über seine Studien: Beziehungen zwischen Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen hat neuerdings *Kanonnikow* im J. pr. [2] 49, 137 ff. veröffentlicht.

S. 163. *Muller* (C. r. 118, 428) zeigte, dass die Multirotation eine Reaktion erster Ordnung ist.

S. 164. Zu der schon im Text gegebenen Litteratur über den Einfluss des Lösungsmittels auf die Rotation vergl. noch: *Schuster* (M. XIV, 573), *Freundler* (C. r. 117, 556; Bl. [3] IX, 338, 680), sowie die bei den einzelnen Verbindungen gegebenen Quellen.

S. 165. Ueber den Einfluss der Temperatur vergl. ausserdem noch: *Colson* (Bl. [3], IX 511), dazu *Aignan* (C.r. 116, 725); *Freundler* (Bl. [3] IX, 412, 680).

S. 166. Z. 16 v. o.:
Wechselwirkung statt «Wechselbildung».

S. 172. Z. 7 v. u.:
in Aethyl- statt «in Anthyl-».

S. 173. Die ausführliche Darlegung der Ansichten *Wyrouboff's* findet sich; A. ch. [7] 1, 5—90.

S. 174. Ueber Bestätigungen des *Oudemans*'schen Gesetzes: *Hädrich* (Ph. Ch. XII, 476), *Přibram* (M. XIV, 739), *Carrara* (Atti. d. R. Acad. dei Linc. Roma [5] 2 II, 148; Zbl. 1894 I, 2).

S. 174. Fussnote 5):

Zusammenfassende Arbeit von *Magnanini*: Gazz. chim. XXIII, (1) 197.

S. 177. Titel:

«Anderweitige» statt «Anderwertige».

S. 177. Ausführliche Angaben über die spezifische Drehung einer grösseren Zahl aktiver Verbindungen finden sich auch in *Landolt-Börnstein's* «Physikalisch-Chemischen Tabellen», II. Auflage 1894. S. 450—460.

Vergl. auch die Ausführungen *Percy Frankland's*: «Das Polariskop in Beziehung zur chemischen Konstitution» (Chem. N. 69, 1, 18, 28, 40). Dazu auch: *Eiloart* ib. p. 133. —

S. 179. Bei Butanol — 2:

Durch Pilzkulturen erhielt *Le Bel* (Bl. [3] IX, 676) aus i-Butanol — 2 einen Alkohol, der im 22 cm Rohr eine Ablenkung von — 38′ gab; das aus diesem Alkohol durch Phosphorpentachlorid gewonnene Chlorid war schwach rechtsdrehend, das Jodid gab für 10 cm: $(\alpha) = + 18'$, der Buttersäureester (Sdp. $150-155^0$) gab für 10 cm: $(\alpha) = - 30'$.

S. 179. Bei l-Amylalkohol:

Die Methode 2) von *Le Bel* lässt nur unter grossen Verlusten aus dem Fuselöl den aktiven l-Amylalkohol isolieren (cf. *Just*, A. 220, 149); bessere Resultate liefert eine von *Odling* und *Marsh* (cf. *Rogers*, Soc. 63, 1131) eingeführte Modifikation der *Le Bel*'schen Methode: Erhitzen des Fuselöls mit seinem doppelten Volumen rauchender wässriger Salzsäure in geschlossenen Röhren während 3 Stunden auf 100^0. *Rogers* (l. c.) gewann nach dieser Methode einen l-Amylalkohol von

Sdp. $128{,}35^0 - 129{,}15^0$ bei 768 mm; $d_{22} = 0{,}818$; $(\alpha)_D = - 5{,}2^0$ (Soc. 63, 1132).

Dieser l-Amylalkohol hatte einen angenehmeren, weniger stechenden Geruch als der gewöhnliche Amylalkohol (*Rogers* l. c.).

S. 181. Cyanamyl: $\alpha_R = + 1{,}59^0$ (statt $1{,}22^0$).

S. 181. Gemischte Aether des l-Amylalkohols:

(α) für Temperaturen bei

	— 40°	— 21°	— 4°	+ 15°	+ 40°	+ 100°	
Methylamyloxyd	+ 1°4′	+ 0°10′	+ 0°12′	+ 0°20′	+ 0°28′	—	*Colson* (Bl. [3] IX, 200; C. r. 116, 322).
Isobutylamyloxyd	— 0°6′	+ 0°4′	+ 0°11′	+ 0°13′	+ 0°15′	—	
Diisoamyloxyd	?	+ 0°21′	+ 0°35′	+ 0°42′	+ 1°03′	+ 1°16′	

t:	+ 65°	+ 17°	— 32°	— 42°	
Isobutylamyloxyd: (α)p. 20cm (Sdp. 146–148°)	+ 1°48′	+ 1,15	+ 0,48	— 0,34	*Le Bel* (Bl. [3] IX, 679).

S. 183. d-Valeriansäure: *Guye* und *Chavanne* (C. r. 116, 1455) erhielten durch Oxydation eines l-Amylalkohols [(α)D = — 4 · 40°)] eine d-Valeriansäure vom

Sdp. 173—174° bei 730 mm; d_{22} = 0,938; (α)D = + 13,64°.

Rogers (Soc. 63, 1134) gewann aus dem l-Amylalkohol [(α)D = — 5,2°] durch Oxydation mit Kaliumbichromat eine d-Valeriansäure:

Sdp. 174,5°—175,3° bei 768 mm; d_{22} = 0,936, (α)D = + 13,9°.

d-Valeriansäureester (*Guye* u. *Chavanne*, C. r. 116, 1455):

		d_{22}:	(α)D:	Sdp. bei 730 mm:
d-Valeriansäure		0,938	+ 13,64°	173—174°
„	Methylester	0,882	+ 16,83	113—115°
„	Aethylester	0,864	+ 13,44	131—133°
„	n-Propylester	0,860	+ 11,68	154—157°
„	n-Butylester	0,856	+ 10,60	173—176°
„	Isobutylester	0,855	+ 10,48	165—167°
„	Benzylester	0,982	+ 5,31°	246—250°

S. 185. Sekund. l-Amylalkohol (l-Pentanol — 2): Das durch Hydrogenisierung aus Methylpropylketon entstandene i-Methylpropylcarbinol gab mit Penicillium glaucum einen Links-Alkohol von (α) = — 5°42′ pro 10 cm; mit Schimmelpilzen (moisissures grises): (α) = — 1°2′ pro 10 cm, und mit Aspergillus niger ebenfalls einen wenig linksdrehenden Alkohol (*Le Bel* Bl. [3] IX, 677).

Von diesem l-Pentanol-2 [(α) = — 5°42′ pro 10 cm] erhielt *Le Bel* (l. c.) folgende Derivate:

Chlorid: $(\alpha) = +\ 17^0$ pro 10 cm,
Jodid: $(\alpha) = +\ 1^0 8'$ „ „ „
Acetin (Sdp. 120—127⁰): $(\alpha) = -\ 3^0 35'$ pro 10 cm,
Propin (Sdp. 140—150⁰): $(\alpha) = -\ 6^0 28'$ „ „ „
n-Butyrin (Sdp. 165—170⁰): $(\alpha) = -\ 5^0 58'$ „ „ „

S. 185. Z. 3 v. u. lies:
«Methylpropylketon» statt «Methylbutylketon».

S. 186. Zu d-Aethylpropylcarbinol (lies: «Hexanol — 3» statt «Hexanol — 2»): d-Hexanol — 3 gab pro 10 cm: $(\alpha) = +\ 6'$, das Chlorid pro 5 cm: $(\alpha) = -\ 7'$, das Jodid pro 10 cm: $(\alpha) = -\ 5'$ (*Le Bel*, Bl. [3] IX, 677).

S. 187.

d-Heptanol — 2,
d-Methylamylcarbinol.

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-(CH_2)_4-CH_3:$$

Das durch Destillation der Kalksalzgemische von Essigsäure und Gährungscapronsäure erhaltene Keton wurde durch Hydrogenisation in das Carbinol übergeführt und das letztere der Bacterienwucherung unterworfen: es resultiert ein rechtsdrehender Alkohol vom Sdp. 155⁰: $(\alpha) = +\ 1^0 9'$ pro 22 cm; das Chlorid (aus HCl bei 100⁰) dreht pro 10 cm um $-\ 1^0 33'$, das Acetin (aus Acetylchlorid) um $+\ 21'$ pro 10 cm (*Le Bel*, Bl. [3] IX, 678).

S. 189. l-Propylenglycol: Mit Käsebacterien erhielt *Le Bel* (Bl. [3] IX, 678) aus dem i-Propylenglycol ein pro 22 cm nur um $-\ 1^0 57'$ linksdrehendes Glycol, Schimmelpilze gaben noch schlechtere Resultate; ausserdem beobachtete *Le Bel* noch eine besondere Bacterienkultur, die ein rechtsdrehendes Glycol [pro 10 cm $(\alpha) = +\ 20'$] hinterliessen. Das Glycol $(\alpha) = -\ 1^0 57'$ pro 22 cm gab folgende aktive Derivate:

Diacetin: — 8′ p. 22 cm; Monochlorhydrin: — 53, p. 22 cm; Dichlorhydrin: — 23′ p. 10 cm; Chlorbromhydrin ($CH_3 \cdot CHBr.\ CH_2Cl$): — 38′ p. 10 cm; Chlor-1-Acetin-2: Sdp. 148⁰, $(\alpha) = +\ 1^0 18'$ p. 22 cm; Chlor-1-Chloracetin-2 [$CH_3 \cdot CH(O_2C\ CH_2Cl) \cdot CH_2Cl$]: Sdp. 196—201⁰, $(\alpha) = +\ 49'$ p. 10 cm; Chlorbutyrin, Sdp. 180⁰, $(\alpha) = +\ 27'$ p. 10 cm (*Le Bel*, Bl. [3] IX, 678).

S. 189. Z. 7 v. o. lies:

«*Nencki* und *Sieber*, M. X, 535 ff.; statt «X, 535».

Z. 9 v. o. lies:

«(*Purdie* und *Walker*, Chem. News, 66, 33; Soc. 61, 75)».

Nach Z. 9 v. o. einzuschalten: 3 [a]) durch fraktionierte Krystallisation des inaktiven Zinkammoniumlactats (*Purdie*, Soc. 63, 1143).

Nach Z. 11 v. o. einzuschalten: 4 [a]) aus inaktivem Calciumlactat durch Bakteriengährung (*Frankland* und *Mac-Gregor*, Soc. 63, 1028), indem die Linksmodifikation zuerst zerstört wird, — wird die Gährung zu lange fortgesezt, so wird auch die Rechtsform verzehrt.

S. 191. Wasserfreies milchsaures Zink:

	c = 11,77.	(α) D = — 7,1°	*Frankland* u. *Mac-Gregor*, Soc. 63, 1030 ff.
H_2O.	c = 5,575.	(α) D = — 9,04°	
	c = 4,706.	(α) D = — 8,9°	
	c = 3,42.	(α) D = — 8,2°	

Wasserhaltiges Salz:

c = 9,45. (α) D = — 5,71° (*Purdie* und *Walker*, Soc. 61, 793)
c = 7,47. (α) D = — 6,83° (*Purdie*, Soc. 63, 1154).

Zinkammoniumlactat, $C_9H_{15}O_9 \cdot Zn \cdot NH_4 + 2\ H_2O$:

H_2O. c = 8,0. (α) D = — 6,44° (*Purdie*, Soc. 63, 1154).

Wasserfreies Calciumsalz:

H_2O. c = 5,79. (α) D = — 5,48° (*Frankland* u. *Mac-Gregor*, Soc. 63, 1033.)

S. 192. d-Milchsäuremethylester:

Sdp. im Vac. 140—145° (?), (α) = — 8°30′ p. 10 cm (*Le Bel*, Bl. [3] IX, 678).

Das Acetin, Sdp. ca. 160°, dreht p. 5 cm um — 25°25′,

das Butyrin, Sdp. ca. 185°, dreht p. 5 cm um — 18°6′ (*Le Bel*, l. c.). —

Elektrolyse der Fleischmilchsäure: *W. v. Miller* und *J. Hofer* (B. XXVII, 463).

S. 192. l-Milchsäure entsteht ausserdem noch

1a) aus Dextrose und Mannit durch Vergährung bei Luftzutritt durch ein besonderes Ferment, wobei aus je 9 Molekeln Dextrose;

bezw. Mannit gebildet werden je 7—8, bezw. 12 Mol. Linksmilchsäure, während aus 9 Mol. Rhamnose 4 Mol. inaktiver Milchsäure entstehen (*Tate*, Soc. 63, 1283);

2a) Durch Krystallisation des i-Zinkammoniumlactats: unter Hinzufügung von Krystallfragmenten des l-, bezw. d-Zinkammoniumlactats schieden sich aus sehr concentrierten Lösungen die entsprechenden aktiven Lactate einzeln aus; wurden Krystallsplitter beider Lactate zugleich eingeimpft, so krystallisierten Gemische beider aktiven Lactate in gleichen Mengen heraus (*Purdie*, Soc. 63, 1148).

l-Zinkammoniumlactat $C_9H_{15}O_9 . Zn . NH_4 + 2H_2O$:

Wasser. c = 7,998. $(\alpha)_D = + 6,06^0$. (*Purdie*, Soc. 63, 1152).
c = 6,00. $(\alpha)_D = + 7,07^0$. (*P.* u. *W.*, Soc. 61, 761).

l-Zinklactat, $C_6H_{10}O_6 . Zn + 2H_2O$:

Wasser. c = 7,484. $(\alpha)_D = + 6,81^0$. (*Purdie*, Soc. 63, 1154).
c = 6,97. $(\alpha)_D = + 6,32^0$.
c = 9,59. $(\alpha)_D = + 5,63^0$. (*P.* u. *W.*, Soc. 61, 762).

S. 193. i-Milchsäure entsteht 5) beim Vermischen der wässrigen Lösungen gleicher Theile des d- und l-Zinkammoniumlactats, wobei das schwerer lösliche racemische Salz alsbald auskrystallisiert (*Purdie*, Soc. 63, 1152). — Nach Zeile 20 v. o. schalte ein: 3) durch Krystallisation des i-Zinkammoniumlactats lässt sich eine Spaltung in die aktiven Komponenten erzielen (*Purdie*, Soc. 63, 1143).

Die Salze der i-Milchsäure unterscheiden sich sowohl durch den Krystallwassergehalt, als auch durch die Löslichkeit von denen der aktiven Komponenten:

	I i-Milchsäure:		II d- (l-)Milchsäure:
Es krystallisiert:			
das Zinksalz	mit $3H_2O$		mit $2H_2O$
	I < löslich		in H_2O als II
Calciumsalz	mit $5H_2O$		mit $4^1/_2H_2O$
Zinkammoniumsalz	mit $3H_2O$		mit $2H_2O$.
	I < löslich		in H_2O als II

Während die aktiven Zinkammoniumlactate an der Luft beständig sind, aus warmem, verdünntem Ammoniak umkrystallisiert werden können und in kurzen sechs- oder achtseitigen Prismen oder Tafeln (jedoch ohne nachweisbare hemiëdrische Flächen) sich ausscheiden, zerfliesst das inaktive Zinkammoniumlactat an der Luft unter Zersetzung, beim Lösen in verdünntem Ammoniak wird es basisch, an Alkohol giebt es sein Krystallwasser ab und krystallisiert in viel längeren Prismen,

als die aktiven Salze (*Purdie*, Soc. 63, 1148, 1152, 1155 f.). — Elektrolyse der i-Milchsäure: *v. Miller* und *Hofer* (B. XXVII, 463 ff.).

S. 194. Leucin. Konstitution: vergl. *Schulze* (B. XXVI, 56); Konstitution einiger natürlichen Leucine: *Gmelin* (H. XVIII, 21 ff.).

S. 197. **Parasorbinsäure,** Sorbinöl, $C_6H_8O_2$:

Konstitution: $CH_3 . CH_2 . \overset{\gamma}{C}H . CH{=}CH$ (O——CO) oder $CH_3 . \overset{\delta}{C}H . CH_2 . CH{=}CH$ (O——CO)

(*Doebner*, B. XXVII, 350.)

Kommt vor im Safte der Vogelbeeren.

Sdp. 221° (*Hofmann*, A. 110, 129; *Doebner*, B. XXVI, 347), 136° bis 30 mm (*Doebner*), $d_{21} = 1{\cdot}0628$ (*Doebner*), $d_{15} = 1{\cdot}068$ (*Hofmann*).

Rechtsdrehend. $(\alpha)j = + 40{\cdot}8^0$ (*Maercker*, B. XXVII, 348).

Verbrennungswärme: *Stohmann* (B. XXVII, 348).

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des Sorbinöls und nachherigen Verseifen des dabei entstandenen Sorbinsäureesters (*Doebner*, B. XXVII, 351) tritt Umwandlung in die feste, isomere Sorbinsäure (Fp. 135°, Konstitution: $CH_3 . CH{=}CH . CH{=}CH . COOH$) ein.

Physiologische Wirkung: *Harnack* (B. XXVII, 351).

S. 206. Aktive Glycerinsäuren:

Frankland hat unterdessen die von ihm isolierte aktive Glycerinsäure eingehend in Form ihrer Salze und Ester untersucht und mit den entsprechenden Derivaten der inaktiven Glycerinsäure verglichen.

Folgende Tabelle illustriert den Krystallwassergehalt, die Löslichlichkeit und das Drehungsvermögen der verschiedenen Salze (vergl. *Frankland* und *Appleyard*, Soc. 63, 297—310):

	Formel:	Löslichkeit bei 20° in 100 Th. Wasser:	spez. Drehung für vorst. Salz			$(\alpha)_D$ auf
			t:	c in H_2O	$(\alpha)_D$	$C_3H_6O_4$:
Lithiumsalz, aktiv	$LiC_3H_5O_4$	—	11°	10	— 20.66°	— 21.83°
„ inaktiv	„	—	—	—	—	—
Ammoniumsalz, aktiv	$NH_4 . C_3H_5O_4$	—	20°	10.61	— 18.05°	— 20.94
„ inaktiv	„	—	—	—	—	—
Natriumsalz, aktiv	$Na . C_3H_5O_4 + {}^1/_2H_2O$	—	12°	10	— 16.13°	— 19.48
Magnesiumsalz, aktiv	$Mg(C_3H_5O_4)_2 + H_2O$	46.36	19°	10	— 18.65°	— 22.16
„ inaktiv	„	24.53	—	—	—	—
Kaliumsalz, aktiv	$K . C_3H_5O_4$	—	18°	11.64	— 16.46°	— 22.36
„ „	$K . C_3H_5O_4 . C_3H_6O_4$		18°	10.36	— 9.24°	— 10.90
Calciumsalz, aktiv	$Ca(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$	10.66	17-17.5°	10	— 11.66°	— 15.73
„ inaktiv	„	4.4	—	—	—	—
Zinksalz, aktiv	$Zn (C_3H_5O_4)_2 + H_2O$	41.58	16°	10	— 22.18°	— 30.69
„ inaktiv	„	4.10	—	—	—	
Strontiumsalz, aktiv	$Sr . (C_3H_5O_4)_2 + 3H_2O$	300	15°	10	— 10.08°	— 16.72
„ inaktiv	$Sr . (C_3H_5O_4)_2 + {}^1/_2H_2O$	6.36	—	—	—	—
Silbersalz, aktiv	$Ag . C_3H_5O_4 + {}^1/_2H_2O$	—	—	—	—	—
Cadmiumsalz, aktiv	$Cd(C_3H_5O_4)_2 + 1{}^1/_2H_2O$	92	19°	10	— 14.11°	— 23.22°
„ inaktiv	„	4.8	—	—	—	—
Bariumsalz, aktiv	$Ba(C_3H_5O_4)_2 + 2H_2O$	55.35	12°	10	— 9.07°	— 16.38°
„ inaktiv	$Ba(C_3H_5O_4)_2 + {}^1/_2H_2O$	6.77	—	—	—	—

Frankland und *Appleyard* (Soc. 63, 312 ff.) finden die Resultate ihrer optischen Messungen nicht in Uebereinstimmung mit dem Satz von *Oudemans* (vergl. oben p. 174), sowie mit den Lehren der Dissoziationshypothese: dass diese Anschauungen irrig und die etwaigen Abweichungen leicht zu erklären sind, zeigte *Ostwald* (Ph. Ch. XI, 841 f.).

Ausserdem haben *Frankland* und *Mac Gregor* (Soc. 63, 511 ff., 1410 ff.) zahlreiche Ester der aktiven und inaktiven Glycerinsäure bereitet und untersucht; folgende Uebersicht enthält die physikalischen Daten derselben:

	mm Druck:	unkorrig. Sdp.	d $^{15}/_{15}$	(α)D f. d. Ester	(α)D für ($C_3H_6O_4$):
Methylester, aktiv	13.3	120°	1,2798	— 4.80°	— 5.43°
„ inaktiv	14.0	119—120°	1,2814	—	—
Aethylester, aktiv	—	—	1,1921	— 9,18	—11,60°
„ inaktiv	14.0	120—121°	1,1909	—	—
Propylester, aktiv	—	—	1,1448	—12.94	—18,07
„ inaktiv	14.0	126—127	1,1453	—	—
Isopropylester, aktiv	13.3	114—116	1,1303	—11,82	—16,50
Normalbutylester, aktiv	14.0	131—139	1,1155	—11,02	—16,84
Isobutylester, aktiv	—	—	1,1051	—14,23	—21,75
„ inaktiv	13.3	128—130	1,1024	—	—
Sek. Butylester, aktiv	13.5	123—126	1,1052	—10,58	—16,17
Heptylester, aktiv	14.0	173—175	1,0390	—11,30	—
Oktylester, aktiv	13.0	181—183	1,0263	—10,22	—

(Vergl. auch die Rechnungen von *Guye* und *Chavanne:* C. r. 116, 1455 ff.).

Ester der aktiven Diacetylglycerinsäure (*Frankland* und *Mac Gregor,* Soc. 63, 1419 ff.):

Methylester, aktiv	763.4	242—244	1,1998	— 12.04°
„ inaktiv	760.0	242—244	1,1991	—
Aethylester, aktiv	763.4	247—249	1.1574	— 16.31
Propylester, aktiv	763.4	258	1,1263	— 19,47
Isopropylester, aktiv	763.4	246—248	1,1193	— 17,97
Isobutylester, aktiv	763.4	262—264	1,0990	— 20,48

Die aktive Glycerinsäure ist gegen Hitze sehr beständig: mehrstündiges Erhitzen der Säure auf Temperaturen bis 190° in zugeschmolzenen Röhren (bei Gegenwart der entsprechenden Alkohole) bewirkt keine Racemisirung, — es entstehen die aktiven Ester, deren Rotationsvermögen dasselbe ist, wenn die Ester in der Kälte durch

Einleitung von Salzsäuregas gebildet wurden; dagegen erleiden die Ester einen geringen Zerfall in Glycerinsäureanhydrid und Alkohol beim mehrmonatlichen Stehen in geschlossenen Gefässen (*Frankland* und *Mac Gregor,* Soc. 63, 522 f.). —

Versuche von *Stone* und *Test* (Am. XV, 660), die inaktive Glycerinsäure mittels Fraktionirung ihrer Alkaloidsalze (Strychnin-, Cinchonin-,) in die aktiven Komponenten zu zerlegen, waren erfolglos. —

Elektrolyse der i-Glycerinsäure: *v. Miller* und *Hofer* (B. XXVII, 469).

S. 207. Aktive Phenyl-α-β-Dibrompropionsäuren: Die Spaltung der inaktiven Säure mittels Krystallisation des Cinchoninsalzes ist nicht vollständig (*E. Erlenmeyer* jr. B. XXVI, 1659; *L. Liebermann,* B. XXVI, 1663 Fussnote). Dagegen ist es *Liebermann* gelungen, mit Hilfe des Strychninsalzes eine vollständige Zerlegung der inaktiven Säure in die Rechts- und Linksmodifikation durchzuführen.

d-Modifikation: $(\alpha)_D = +67$ bis $67{\cdot}5^0$ (*Liebermann* und *Hartmann,* B. XXVI, 829).

Methylester: Fp. 115^0; $(\alpha)_D = +56{\cdot}8^0$ (in Aether-Chloroform) B. XXVI, 832).

Aethylester: Fp. 71^0; $(\alpha)_D = +59{\cdot}1^0$ (B. XXVI, 1666).

l-Modifikation: $(\alpha)_D = -65{\cdot}70$ (B. XXVI, 829).

Ueber Krystallform der aktiven und inaktiven Modifikationen: *Fock* (B. XXVI, 833).

Die von *Liebermann* (B. XXVI, 249) zuerst ausgesprochene Ansicht, als ob das Zimmtsäuredibromid in Folge seiner zwei verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatome gemäss der Theorie in mehr als zwei optischen Isomeren bei der Spaltung entgegentritt, ist von demselben Forscher auf Grund sehr mühsamer quantitativer Spaltungsversuche dahin geklärt worden, dass es als wahrscheinlich erscheint, dass nur die zwei aktiven Dibromide das inaktive Zimmtsäurebromid zusammensetzen (*Liebermann* und *Hartmann,* B. XXVI, 1665).

Vergl. die Spaltungsversuche des i-Zimmtsäuredibromids mit Hilfe von inaktiven Basen: *Hirsch* (B. XXVII, 883 ff.).

Zimmtsäuredichloride: Das inaktive Zimmtsäuredichlorid (Phenyl-α-β-Dichlorpropionsäure) lässt sich mit Hilfe des Strychninsalzes unter Einimpfen der Krystalle des d-Zimmtsäuredibromid-Strychnins spalten in eine

d-Modifikation: $(\alpha)_D = + 67{\cdot}3^0$ und
l-Modifikation: $(\alpha)_D = - 44^0$ (*Liebermann* und *Finkenbeiner*, B. XXVI, 833). —

Für die l-Modifikation wurde bei häufiger Fraktionierung des Strychninsalzes als höchster Wert $(\alpha)_D = - 65 \cdot 9^0$ gefunden. Der d-Aethylester hat $(\alpha)_D = + 64 \cdot 1^0$ und ist flüssig; der Methylester der Rechtssäure ist fest: Fp. 100—101°, $(\alpha)_D = + 61 \cdot 9^0$ (*Finkenbeiner*, B. XXVII, 889).

Einwirkung von Aspergillus fumigatus, sowie Hefe liefern aus i-Zimmtsäuredichlorid eine Rechtsmodifikation (*Stavenhagen* und *Finkenbeiner*, B. XXVII, 457). —

Phenyl-β-γdibrombuttersäure, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot COOH$:

Mit Hilfe des Brucinsalzes ist es *Meyer* und *Stein* (B. XXVII, 890) gelungen, diese Säure zu spalten in eine

d-Modifikation: $(\alpha)_D = + 88 \cdot 3^0$ und
l-Modifikation: $(\alpha)_D = - 54 \cdot 1^0$.

S. 208. Aepfelsäure: Stereochemische Formel: *Wislicenus* (1889) p. 28.

Zur Stereochemie der Aepfelsäurederivate: *Colson* C. r. 116, 818; *Guye*, C. r. 116, 1133.

Lösungs- und Neutralisationswärme der aktiven Aepfelsäure: *Massol* (C. r. 113, 800, 1047).

Elektrolyse der Aepfelsäure: *v. Miller* und *Hofer* (B. XXVII, 470). —

S. 213. Acetyläpfelsäureanhydrid, $CH_3CO \cdot O—\overset{H}{\overset{|}{C}}—CO$, $H_2C—CO$, $>O$:

```
                 H
                 |
CH3CO · O — C — CO
                 |        \
                 |         O :
                 |        /
               H2C — CO
```

Entsteht beim Erwärmen von gewöhnlicher Aepfelsäure mit Acetylchlorid (*Anschütz*, B. XIV, 2791; A. 254, 166); geht mit Wasser leicht in die Acetyläpfelsäure (s. u.) über. Anfangs flüssig, bald erstarrend: Sdp. 160—162° bei 14 mm, Fp. 53—54° (*Anschütz*, B. XIV, 2791); Fp. 59° (*Colson*, C. r. 116, 819), 58° (*Guye*, C. r. 116, 1135).

Linksdrehend: im flüssigen Zustand bei 60° ist bei einer Dicke von 5 mm $(\alpha) = - 1^0 40'$, überschmolzen bei 25°: $(\alpha) = - 1^0 15'$ (*Colson*, l. c.).

In Chloroform ist $(\alpha)_D = - 26{\cdot}0^0$ (*Guye*, C. r. 116, 1134).

$$\text{Acetyläpfelsäure, } CH_3CO . O . \begin{array}{c} H \\ | \\ C-COOH \\ | \\ H_2C-COOH \end{array} :$$

Entsteht aus dem Anhydrid und Wasser (*Anschütz* und *Bennert*, A. 254, 165).

Fp. 132° (*A.* und *B.*), 139° (*Colson*, C. r. 116, 818), 130—131° (erweicht bei 120—125°; *Guye*, C. r. 116, 1135).

Linksdrehend: Wasser.

$(\alpha)_D = - 10^0$ bis $- 11^0$; (*Colson*, l. c.).
$(\alpha)_D = - 10{\cdot}4$ bis $- 10{\cdot}7^0$ (*Guye*, C. r. 116, 1135).
Aceton. $(\alpha)_D = - 21{\cdot}0^0$ bis $- 25{\cdot}8^0$ (*Guye*, l. c.).

Das neutrale Kalium- und Bariumsalz sind linksdrehend (*Colson*, C. r. 116, 819).

Ester der Acetyläpfelsäure: *Anschütz* (B. XVIII, 1952; A. 254, 166); *Wislicenus* (A. 129, 181).

$$\text{Propionyläpfelsäureanhydrid. } C_2H_5CO \cdot O-\begin{array}{c} H \\ | \\ C-CO \\ | \\ H_2O-CO \end{array}\!\!\!>O :$$

Bildet sich wie das Acetylderivat (*Guye*, C. r. 116, 1135).

Fp. 88—89°. Linksdrehend. Chloroform: $(\alpha)_D = - 22 \cdot 1^0$ bis $- 20 \cdot 4^0$ (*Guye*, l. c.).

Das Anhydrid wandelt sich in feuchtem Chloroform um in die linksdrehende, bei 130° sich zersetzende Propionyläpfelsäure (*Guye*, C. r. 116, 1136).

$$\text{Butyryläpfelsäureanhydrid, } \begin{array}{l} C_3H_7CO \cdot O-CH \cdot CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2 \cdot CO \end{array}\!\!\!>O :$$

Bei der Behandlung der Aepfelsäure mit Butyrylchlorid entsteht ein in Chloroformlösung linksdrehendes Anhydrid, die Säure ist in wässrigem Aceton ebenfalls linksdrehend (*Guye*, C. r. 116, 1136).

Benzylmalimide, $C_{11}H_{11}NO_3$:

Bei der Einwirkung von Wärme auf das saure Malat des Benzyl-

amins erhält man 2 isomere Benzylmalimide von gleicher Molekulargrösse (*Giustiniani*, G. XXII, 169; XXIII, [1] 168):

α-Benzylmalimid: Fp. 114°; monokline Krystalle (*Bartalini*, G. XXIII, [1] 173 ff).

Linksdrehend. Wasser:

c = 2·280. (α) D = — 24.32°
c = 0·0904. (α) D = — 14·58° } *Giustiniani* (G. XXIII, [1] 177).

β-Benzylmalimid: Fp. 105°; rhombisch (*Bartalini*, G. XXIII, [1] 174).

Linksdrehend. Wasser:

c = 2·255. (α) D = — 48·15°
c = 0·0864. (α) D = — 36·65° } *Giustiniani* (G. XXIII, [1] 177).

Mögliche Formeln (*Giustiniani*, G. XXIII, [1] 178):

$$\begin{matrix} CH(OH)\cdot CO \\ | \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix} > N\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \qquad \begin{matrix} CH(OH)\text{—}C{=}N\cdot CH_2\cdot C_6H_5. \\ | \quad > O \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix}$$

Malanil, $\begin{matrix} CH(OH)-CO \\ | \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix} > NC_6H_5$:

Entsteht beim Erhitzen des sauren Malats des Anilins (*Arppe*, A. 96, 107; *Giustiniani*, G. XXIII, [1] 178).

Fp. 170°. (*A.*, *G.*) Linksdrehend.

Wasser: c = 0·2258. (α) D = — 33·95 (*G.*)

Aepfelsäurediphenylhydrazid, $\begin{matrix} CHOH\cdot CO\cdot N_2H_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2\text{—}CO\cdot N_2H_2C_6H_5 \end{matrix}$:

Fp. 213°. (*Bülow*, A. 236, 195.)

Weitere Derivate der Aepfelsäure mit aromatischen Basen: *Arppe* (A. 96, 107); *Bischoff* und *Nastvogel* (B. XXIII, 2040 ff.); *Bischoff* (B. XXIV, 2005 ff.); *Giustiniani* (G. XXIII, [1] 179 ff.); *Freund* (B. XXIV, 4193).

S. 214. i-Aepfelsäure:

Die inaktive Aepfelsäure entsteht auch aus Oxalessigester durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung (*Wislicenus*,

B. XXIV, 3416): Fp. 125—126° (B. XXIV, 3417); bei derselben Reaktion entsteht auch (*Wislicenus*, B. XXV, 2448)

i-Aepfelsäureäthylester, $\begin{array}{l} CH(OH) \cdot COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot COOC_2H_5 \end{array}$:

$d_{21/4} = 1 \cdot 124$; Sdp. 255°, oder 150—152° bei 27 mm Druck (*Wislicenus*, B. XXV, 2448 f.).

Tanatar (J. r. G. XXIII, 342) fand für die aus Brombernsteinsäure entstehende i-Aepfelsäure den Schmelzpunkt 130—132°; das von *Prendel* (J. r. G. XXIII, 342) krystallographisch gemessene saure Ammonsalz dieser Säure war identisch mit dem von *Rammelsberg* (Handbuch der kryst.-physik. Ch. Abt. II, 150) gemessenen, was schon nach den oben zitierten früheren Untersuchungen derselben (*Kekulé*'schen) Säure zu erwarten war.

S. 215. Aktive Methoxybernsteinsäuren:

$$\begin{array}{c} O\text{—}CH_3 \\ | \\ H\text{—}C\text{—}COOH \\ | \\ H\text{—}C\text{—}COOH \\ | \\ H \end{array}$$

Die Salze der aktiven Säuren (Fp. 88—90°; cf. Soc. 63, 224) sind in Wasser löslicher als die der inaktiven (Fp. 108°; cf. Soc. 63, 218). (*Purdie* und *Marshall*, Soc. 63, 222.)

Die optischen Konstanten der Säuren wie ihrer Salze finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt (*Purdie* und *Marshall*, Soc. 63, 223—228):

Wasser. t schwankt um 18°:		c:	(α)D:
d-Methoxybernsteinsäure, Fp. 88—90°:		11·208	+ 33·30°
„		5·586	+ 33·04°
l-Methoxybernsteinsäure, Fp. 90°:		10·805	— 32·94°
d-Säure:	Saures Ammonsalz . . .	6·064	+ 25·86°
	Neutrales „ . . .	5·762	+ 12·32
	„ „ . . .	2·823	+ 12·22
	Saures Kalisalz	8·150	+ 23·26
	„ „	4.010	+ 23·46
	Neutrales „	12·162	+ 9·54°
	„ „	5·019	+ 9·36
	Kalksalz	5·308	— 10·10°
	Bariumsalz	26·125	— 14·27
	„	12·416	— 7·36
	„	5·746	— 2·21
	„	1·149	+ 3·16
l-Säure:	Saures Ammonsalz . . .	8·774	— 25·85°
	Saures Kalisalz	4·046	— 23·59°
	„ „	4·083	— 23·49°
	Kalksalz	5·482	+ 10·03
	„	2·210	+ 4·30°

Isomer mit den Methoxybernsteinsäuren sind die aktiven

```
        CH3  OH
         |    |
Methyläpfelsäuren, H—C —— C—H,
         |    |
       COOH COOH
```

die bei der Einwirkung von Pilzen auf Citrakonsäure und Mesakonsäure entstehen;

die d-Modifikation entsteht aus der Mesakonsäure,

die l-Modifikation aus der Citrakonsäure (*Le Bel*, Bl. [3] XI, 292). Vergl. auch oben p. 149 und p. 841, woselbst irrtümlich Aethyäpfelsäure steht.

Aktive Aethoxybernsteinsäuren:

Das Calciumsalz der inaktiven Säure (Fp. 86°, cf. Soc. 63, 234) unterscheidet sich von dem der aktiven d-Säure (Fp. 76—80°, ib.) durch die grössere Schwerlöslichkeit in Wasser, das inaktive saure Ammonsalz krystallisiert mit ½ H_2O: $C_6H_{13}O_5N + {}^1/_2\,H_2O$, das saure Am-

monsalz der d-Säure hält 1 H_2O : $C_6H_{13}O_5N + H_2O$ (*Purdie* u. *Walker*, Soc. 63, 232 f.). Für t = 15—17—19° (bezw. 12°) und Wasser als Lösungsmittel fanden *Purdie* und *Walker* (Soc. 63, 233—38) folgende Rotationswerte:

	t:	c:	(α) D:
d-Aethoxybernsteinsäure . .	17°	11·150	+ 33·19°
„ . .	17°	11·182	+ 32·86°
„ . .	19°	5·564	+ 32·54°
Saures Ammonsalz (c bezogen auf das wasserhaltige Salz)	15°	8·130	+ 28·65
„ . .	16°	4·590	+ 29·08
„ . .	17°	2·578	+ 29·48°
Neutrales Ammonsalz . .	14·5°	5·221	+ 18·29°
„ „ . .	12°	1·479	+ 18·93°
Saures Kalisalz ($C_6H_9O_5K+H_2O$) . .	19	3·926	+ 26·49
Calciumsalz	15°	3·039	+ 8·39
„	15°	1·792	+ 11·44°
Bariumsalz	—	4·561	+ 6·37°
„	—	10·770	+ 2·46
„	19	25·081	— 4·37
l-Aethoxybernsteinsäure: Krystall. saures Ammonsalz	13°	2·534	— 26·05°

l-Asparaginsäure krystallisiert in undeutlichen Blättchen und Säulen des rhombischen Systems; ihr spezifisches Gewicht ist 1·6613 bezogen auf Wasser von 12·5° (*Pasteur*, J. 1851, 389).

S. 217. i-Asparaginsäure unterscheidet sich durch ihren Habitus, wie die bessere, keine Hemiëdrien zeigende Krystallausbildung von den aktiven Komponenten, — monokline Krystalle: 1·6632 spezifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 12·5° (*Pasteur*, J. 1851, 389).

S. 218. Zu Z. 2 v. u.:

i-Asparaginsäurediäthylester: Sdp. 150—154° bei 25 mm.

S. 219. Gewöhnliches Asparagin, krystallisiert in rhombischen, linkshemiëdrischen Krystallen, aus Wasser mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht: Geschmacklos.

S. 220. β-d-Asparagin krystallisiert in rhombischen Krystallen mit Rechtshemiëdrie als vollkommenes Spiegelbild des β-l-Asparagins (*Grattarola-Cathrein*, Z. f. Krystall. 13, 305).

S. 221. α-i-Asparagin krystallisiert mit 1 Mol. H_2O in farblosen durchsichtigen triklinen Krystallen (G. XVIII, 465).

Homoasparaginsäure, $\begin{array}{ccc} CH_3—C(NH_2)—CH_2 \\ | \quad\quad\quad | \\ COOH \quad\quad COOH \end{array} + H_2O$:

Entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Aethylester der Citra-, Mesa- oder Itakonsäure (*Körner* und *Menozzi*, Atti d. R. Ac. d. Linc. Rndct. 1893 II, 368 ff).

Glänzende prismatische Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden; Fp. 166·5—167°. Inaktiv, die Krystalle zeigen aber hemiëdrische Asymmetrie und lassen sich durch Auslesen in die optischen Antipoden zerlegen.

Diamid der Homoasparaginsäure: Fp. 175°, inaktiv, Nadeln.

Imid: Nadeln, Fp. 195°.

Monoamid oder Homoasparagin: $C_5H_{10}N_2O_3 + 2\,H_2O$, trimetrische Tafeln.

S. 223.

l-Pyroglutaminsäure, $\begin{array}{c} OC—CH_2—CH_2—CH—COOH \\ \diagdown \quad\quad\quad\quad \diagup \\ NH \end{array}$:

Fp. 162°; Korrigierte Drehung: $(\alpha)_D^{17} = -7 \cdot 21°$ (statt des früher gegebenen Wertes: $(\alpha)_D = -6 \cdot 09°$). Sie scheidet sich aus Wasser in grossen, klaren, stark sauer schmeckenden Krystallen ab und unterscheidet sich — ausser durch den niedrigeren Schmelzpunkt, die grössere Löslichkeit und ihre optische Aktivität — durch ihre Krystallform von der i-Pyroglutaminsäure *Haitinger*'s (Fp. 182°) (*Menozzi* und *Appiani*, Rndct. d. R. Accad. dei Lincei 1893 II 417).

S. 224. Ester der d-Glutaminsäure: Entstehen sowohl aus dem Silbersalz und Jodäthyl, als auch beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Glutaminsäure; der saure Ester (sog. Rechts-Aethylglutaminsäure) hat den Fp. 165°, der Diäthylester ist eine in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit (*Menozzi* und *Appiani*, l. c.).

Der l-Glutimid genannte Körper ist kein Imid (mit ½ $Ba(OH)_2$ gekocht, giebt er die l-Pyroglutaminsäure), sondern

l-Pyroglutamid, $\underbrace{OC—CH_2—CH_2—CH}_{NH}—CONH_2 + H_2O$:

(*Menozzi* und *Appiani*, Rndct. d. Accad. dei Linc. 1893, II, 419.) Fp. 165°. Die spez. Drehung für das Hydrat ist $(\alpha)_D = -35 \cdot 35°$, oder bezogen auf das Anhydrid $(\alpha)_D = -40°$.

S. 225. l-Glutaminsäure entsteht 3) aus i-Glutaminsäure beim wiederholten Krystallisieren aus Wasser durch Spaltung in die beiden aktiven Komponenten (*Menozzi* und *Appiani*).

Die nach *Schulze's* Vorschrift durch Penicilium glaucum erhaltene freie l-Glutaminsäure zeigte in Wasser (p = 2) das Drehungsvermögen $(\alpha)_D^{26} = -12 \cdot 9°$ (*Menozzi* und *Appiani*, Rndct. d. R. Accad. dei Linc. 1893 II, 421). Sie ist geschmacklos, während die d-Glutaminsäure einen spezifischen Geschmack besitzt.

d-Pyroglutamid, $C_5H_8N_2O_2 + H_2O$:

Entsteht — wie das l-Pyroglutamid — durch Esterifizieren der l-Glutaminsäure, Zersetzen des Esters mit alkoholischem Ammoniak und Trennen vom Chlorammonium (*Menozzi* und *Appiani*, l. c. 421 f.).

Fp. 165°; verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Rechtsdr. Wasser: $c = 3 \cdot 3096$ (auf Anhydrid): $(\alpha)_D = +41.29°$, $t = 26°$, oder berechnet auf das Hydrat: $(\alpha)_D = +36 \cdot 22°$ (*Menozzi* und *Appiani*).

Mit der äquivalenten Menge von l-Pyroglutamid vereinigt es sich zu *Habermann's* sogen. i-Glutimid (s. d.) Bei der Verseifung mit 1 Mol. $Ba(OH)_2$ entsteht rückwärts l-Glutaminsäure, bei der Anwendung von $^1/_2$ Mol. $Ba(OH)_2$ dagegen

d-Pyroglutaminsäure,

welche im Fp. 162°, sowie den Eigenschaften mit der l-Säure übereinstimmt;

für Wasser: $c = 2 \cdot 665$: $(\alpha)_D = +7°$,
$t = 25°$.

Beim Erhitzen auf 180° entsteht die i-Pyroglutaminsäure (Fp. 182°), welche sich auch bildet beim Vereinigen gleicher Mengen von d-Pyroglutaminsäure mit l-Pyroglutaminsäure (*Menozzi* und *Appiani*, l. c. 423).

S. 226. i-Glutaminsäure entsteht ferner aus i-Pyroglutaminsäure beim Kochen 4) mit Barytwasser oder 5) mit Salzsäure, 6) aus i-Pyroglutamid beim Kochen mit Salzsäure (*Menozzi* und *Appiani*, Rndct. d. R. Accad. dei Linc. Roma 1894, I, 38).

Löslichkeit: 1 Teil in 61 Teilen Wasser. Beim Umkrystallisieren aus Wasser spaltet sie sich in die Krystalle der aktiven Komponenten, die durch Auslesen geschieden werden können (*Menozzi* und *Appiani*).

Beim Erhitzen auf 150—160° giebt sie i-Pyroglutaminsäure; esterifiziert man die i-Säure mit Alkohol und Salzsäuregas und behandelt das Produkt mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man i-Pyroglutamid (s. d.).

i-Glutaminsäuremonoäthylester: Fp. 185° (*Menozzi* und *Appiani*).

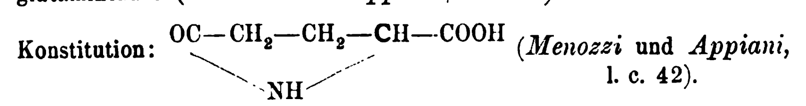
i-Pyroglutamid, $OC—CH_2—CH_2—HC—CONH_2$ (OC und HC über NH verbunden):
früher i-Glutimid genannt,

Entsteht ausserdem noch 3) beim Esterifizieren der i-Glutaminsäure oder i-Pyroglutaminsäure mit Salzsäure und Alkohol und Behandeln des Produkts mit alkoholischem Ammoniak, 4) beim Erhitzen des Ammoniaksalzes einer der drei Pyroglutaminsäuren auf 180—190°, 5) beim Erhitzen jeder der aktiven Pyroglutaminsäuren mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150°, 6) durch Vereinigen gleicher Teile von d- und l-Pyroglutamid (*Menozzi* und *Appiani*, Rndct. d. R Accad. d. Linc. Roma 1894 I, 40).

Krystallisiert wasserfrei; Fp. 214°; inaktiv.

Mit Salzsäure entsteht das Chlorhydrat des i-Pyroglutamids, beim Kochen mit Salzsäure dagegen das Chlorhydrat der i-Glutaminsäure, welches beim Krystallisieren sich trennen lässt in die aktiven Komponenten. Mit 1 Mol. $Ba(OH)_2$ erhitzt, giebt es die i-Glutaminsäure, dagegen mit weniger Barythydrat *Haitinger*'s **i-Pyroglutaminsäure** vom Fp. 182°.

Letztere Säure entsteht ausserdem 2) aus allen drei Glutaminsäuren beim Erhitzen auf 180°, 3) beim Erhitzen der aktiven Pyroglutaminsäuren auf 180°, 4) beim Vereinigen gleicher Teile von d- und l-Pyroglutaminsäure (*Menozzi* und *Appiani*, l. c. 41).



S. 227. Zur Stereochemie der Weinsäure: *Wislicenus* (1889), 35.

Colson: Bl. [3] VII, 802; IX, 1, 87, 195; C. r. 115, 729, 948; 116, 319, dazu

Friedel: Bl. [3] VII, 804; IX, 210; C. r. 115, 763, 994; 116, 351, sowie

Le Bel: Bl. [3] VII, 801; IX, 4.

Freundler: Bl. [3] VII, 804; XI, 305; *Aignan*, C. r. 116, 725.

Diffusionsgeschwindigkeit der Weinsäure in Wasserlösung: *Pickering* (Phil. Mag. [5] 35, 127).

Diffusionsgeschwindigkeit von R-Weinsäure und Traubensäure durch semipermeable Membranen: *Walden* (Ph. Ch. X, 721, 726).

Adsorption der R- und Linksweinsäure durch Papier: *Marchlewski* (B. XXVI, 983).

Osmotischer Druck der Weinsäurelösungen: *Aignan* (C. r. 112, 951).

Elektrolyse der Weinsäure und Traubensäure: *Miller* und *Hofer* (B. XXVII, 468, 470).

S. 237. Verdünnte wässrige Lösungen verschiedener Tartrate hat *R. Přibram* (M. XIV, 742 ff.) auf ihre spezifische [(α) D] und molekulare [(M) D] Drehung bei 20° untersucht:

	p	(α) D	(M) D
Weinsäure:	0·200	+ 14·96°	+ 22·45°
$Li_2 \cdot C_4H_4O_6$	0·216	35·58	57·63
$(NH_4)_2 \cdot$ „	0·245	35·46	65·24
$Na_2 \cdot$ „	0·259	31·11	60·35
$K_2 \cdot$ „	0·3015	25·62	57·90
$Rb_2 \cdot$ „	0·4247	18·97	60·32
$Cs_2 \cdot$ „	0·5522	13·78	57·04
$Tl_2 \cdot$ „	0·7417	8·56	47·50
„ · „	4·9619	4·58	25·30
„ „	14·060	2·68	14·87
„ · „	27·230	2·28	12·65
$NaH \cdot$ „	0·2293	27·11	46·62
$KH \cdot$ „	0·2505	21·57	40·17
$RbH \cdot$ „	0·3116	18·38	43·00
$CsH \cdot$ „	0·3754	15·84	44·67
$TlH \cdot$ „	0·4692	12·07	42·55

Wie man sieht, bildet das neutrale Thalliumtartrat eine auffällige Ausnahme, was namentlich beim Vergleich der Werte von (M) D hervortritt. —

S. 238. Salze der Methyl- und Aethylweinsäure: *Fayollat* (C. r. 117, 632):

	c in H_2O	$(\alpha)_D$
$CHOH \cdot COOH$ $CHOH \cdot COOH$	1.896	+ 16·1°
$CHOH \cdot COOCH_3$ $CHOH \cdot COOH$	2·073	+ 18·1
Methylweinsaures Lithium	2·148	+ 26·5
„ Ammon	2·291	+ 28·0
„ Natrium	2·353	+ 21·0
„ Kalium	2·557	+ 22·7
$CHOH \cdot COOC_2H_5$ $CHOH \cdot COOH$	2·252	+ 21·8
Aethylweinsaures Lithium	2·329	+ 28·8
„ Natrium	2·531	+ 27·5
„ Kalium	2·730	+ 21·6
„ Calcium	2·490	+ 24·3
„ Barium	3·107	+ 20·3

Die Drehung derselben Salze in Alkohol ist ebenfalls nach rechts gerichtet, jedoch viel geringer als die obige in wässrigen Lösungen ermittelte. —

Diacetylweinsäureanhydrid: Fp. 135° (*Pilz*, *J.* 1861, 368), 122—125° (*Colson*, Bl. [3] 7, 812); zeigt veränderliche, abnehmende Rechtsdrehung in Acetonlösung (*Colson*, l. c.).

S. 239. Diacetylweinsaures Aethylendiamin: Sowohl das saure, wie neutrale Salz sind linksdrehend (*Colson*, Bl. [3] VII, 808; C. r. 115, 729). —

Ueber die an die Diacetylweinsäurederivate angeknüpften Angriffe *Colsons* auf die Stereochemie überhaupt, wie auf die *Guye*'sche Hypothese vergl. die Litteratur bei der Konfiguration der Weinsäure und bei der Hypothese von *Guye*.

S. 240.

Diphenacetylweinsäureanhydrid,

$$\begin{matrix} & H & & \\ & | & & \\ C_6H_5CH_2CO \cdot O & C & — CO & \searrow \\ & | & & O : (\alpha)_D = + 58°, \\ C_6H_5CH_2CO — O & C & — CO & \nearrow \\ & | & & \\ & H & & \end{matrix}$$

Diphenpropionylweinsäureanhydrid, $(C_8H_9CO \cdot OCH \cdot CO)_2O$: $(\alpha)_D = + 38^0$.
(*Freundler*, Bl. [3] VII, 804.)

Folgende Ester sind von *Freundler* (C. r. 115, 510) mit Ausschluss von Lösungsmitteln, in 100 mm Rohr, in flüssigem oder überschmolzenem (Diacetylweinsäurediäthylester) Zustande bei gewöhnlicher Temperatur gemessen worden:

	Diacetylweinsäure	Dipropionylweins.	Dibutyrylweins.
Dimethylester	$(\alpha)_D = - 14 \cdot 29^0$ (Pictet)	$\alpha = - 12^0$	$\alpha = - 13^0$
Diäthylester	$\alpha = + 5 \cdot 0$	$\alpha = + 0 \cdot 3$	$\alpha = - 1 \cdot 0^0$
Di-n-Propylester	$\alpha = + 13 \cdot 5$	$\alpha = + 7 \cdot 9$	$\alpha = + 5 \cdot 4^0$
Di-n-Butylester	$\alpha = + 17 \cdot 8$	—	—
Disobutylester (prim.)	$\alpha = + 11 \cdot 3$	$\alpha = + 9 \cdot 2$	$\alpha = + 7 \cdot 1^0$

Weitere, ausführlichere Angaben über die physikalischen Eigenschaften dieser Ester finden sich: *Freundler*, Bl. [3] XI, 305—317.

Die verschiedene Beeinflussung der Drehungsgrösse durch die Natur des Lösungsmittels wird durch folgende Tabelle illustriert, welche die $(\alpha)_D$ bei gewöhnlicher Temperatur für $c = 5 \cdot 5$ und die Di-n-Propylester enthält:

Lösungsmittel	Diacetyl-tartrat	Dipropionyl-tartrat	Dibutyryl-tartrat	Di-n-valeryltartr.	Di-n-caproyl-tartrat
Flüssiger Ester . .	$+ 13 \cdot 4^0$	$+ 7 \cdot 9$	$+ 6 \cdot 0$	$+ 6 \cdot 7$	$+ 2 \cdot 9^0$
Absol. Alkohol . .	$+ 9 \cdot 6$	$+ 8 \cdot 0$	$+ 6 \cdot 3$	$+ 6 \cdot 6$	$+ 4 \cdot 9$
Aceton	$+ 10 \cdot 4$	$+ 9 \cdot 7$	$+ 7 \cdot 2$	$+ 8 \cdot 2$	$+ 5 \cdot 3$
Butyron	$+ 8 \cdot 5$	$+ 5 \cdot 6$	$+ 3 \cdot 8$	$+ 5 \cdot 9$	$+ 1 \cdot 3$
Ligroin	$+ 6 \cdot 2$	$+ 5 \cdot 2$	$+ 2 \cdot 6$	$+ 3 \cdot 8$	$- 0 \cdot 2$
Schwefelkohlenstoff .	$+ 36 \cdot 7$	$+ 35 \cdot 5$	$+ 28 \cdot 8$	—	—
Methylalkohol . .	$+ 12 \cdot 1$	$+ 11 \cdot 6$	$+ 9 \cdot 3$	—	$+ 5 \cdot 4$
Aethyläther . . .	$+ 7 \cdot 6$	$+ 7 \cdot 0$	$+ 4 \cdot 6$	"	"
Toluol	$+ 3 \cdot 4$	$+ 3 \cdot 9$	$+ 0 \cdot 6$	$+ 2 \cdot 3$	$- 2 \cdot 1$
Benzol	$+ 1 \cdot 2$	$+ 2 \cdot 8$	$- 1 \cdot 4$	$+ 1 \cdot 1$	$- 2 \cdot 5$
Methylenchlorid . .	$+ 5 \cdot 7$	$+ 4 \cdot 4$	$+ 2 \cdot 8$	$+ 2 \cdot 9$	"
Chloroform . . .	$+ 1 \cdot 2$	$+ 2 \cdot 1$	$+ 0 \cdot 1$	$+ 0 \cdot 8$	$- 2 \cdot 0$
Tetrachlorkohlenstoff	$+ 3 \cdot 8$	$+ 3 \cdot 2$	$+ 0 \cdot 6$	$+ 1 \cdot 0$	$- 1 \cdot 9$
Methylenbromid . .	$+ 1 \cdot 7$	$+ 1 \cdot 1$	$- 2 \cdot 4$	$- 1 \cdot 4$	"
Bromoform . . .	$- 2 \cdot 6$	$- 2 \cdot 0$	$- 3 \cdot 8$	$- 4 \cdot 7$	"

(*Freundler*, C. r. 117, 556.)

Ueber weitere ausführliche Messungen *Freundler*'s an den verschiedenen acidoxylierten Weinsäureestern, die den Einfluss des Lösungs-

mittels zum Gegenstande haben und zu beweisen versuchen, dass in der Lösung eine Abspaltung der Säurereste aus dem Ester, Verminderung des Molekulargewichts und dadurch bedingte Aenderung der Drehung stattfindet: Bl. [3] IX, 409, 680. —

Dichlorbernsteinsäurediäthylester entsteht bei der Einwirkung von PCl_5 auf Rechtsweinsäurediäthylester: Sdp. 95° im Vac., inaktiv; das Monochlorderivat ist vermutlich linksdrehend (*Le Bel*, Bl. [3] IX, 676).

Weinsäurediphenylhydrazid, $(CHOH)_2 \cdot (CON_2H_2C_6H_5)_2$: Fp. 226°. (*Bülow,* A. 236, 196, s. a. B. XXIV, 4193.)

Weinsäureanilide, -Toluide, Benzylamide: *Arppe* (A. 93, 352); *Bischoff* und *Nastvogel* (B. XXIII, 2047), *Polikier* (B. XXIV, 2959); G. XXIV [1] 223. —

Ueber Ketonverbindungen, die von der Weinsäure derivieren: *Mulder* (R. XII, 51; cf. X, 171; IX, 250).

S. 244. Ueber die verschiedene Giftigkeit der aktiven und inaktiven Weinsäuren:

Chabrié (Bl. [3] IX, 290, 338; C. r. 116, 1410), — hiernach ist die Links-Weinsäure giftiger als die Rechts-Säure, welche wiederum toxischer ist als die Traubensäure; die Mesoweinsäure steht nahe der Traubensäure und ist weniger giftig als diese. Bezeichnet man mit X die Menge Substanz, die erforderlich ist, um 1 Kgr des Tieres in einer Minute zu töten, p das Gewicht der toxischen Substanz, P das Tiergewicht in Grammen und T die Zeit zum töten, so ist $\frac{1}{X} = \frac{p.\,1000}{P} \,.\, T$;

für l-Weinsäure	gefunden:	$\frac{1}{X} = 34 \cdot 26$
„ d- „	„	$\frac{1}{X} = 104 \cdot 24$
„ Traubensäure	„	$\frac{1}{X} = 165.25$
„ Mesoweinsäure	„	$\frac{1}{X} = 196 \cdot 27.$

S. 244.

d-Tioxybuttersäure, $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH)—COOH$:

Entsteht bei der Oxydation der Lävulose mit HgO (*Börnstein* und *Herzfeld*, B. XVIII, 3355), oder mit Brom (*Herzfeld* und *Winter,*

B. XIX, 390; *Hönig*, B. XIX, 172); kommt unter den Zersetzungsprodukten des Rohrzuckers vor (*v. Lippmann*, B. XXVI, 3059).

Syrup. Rechtsdrehend in wässriger Lösung (*Herzfeld* und *Winter*, l. c., sowie A. 244, 294). —

S. 247. Tetracetylarabinose, $C_5H_6O_5(CH_3CO)_4$:

Dargestellt durch Erhitzen der Arabinose mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig auf 105° (*Stone*, Am. XV, 655).

Syrup; bitter, unlöslich in Wasser; bei kurzem Kochen wird *Fehling*'sche Lösung reduziert.

Fp. — 7·6°. In alkoholischer Lösung rechtsdrehend: $(\alpha)_D = + 26 \cdot 39^0$.

Methylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot CH_3$:

Entsteht durch die Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Arabinose (*Fischer*, B. XXVI, 2407). Nadeln oder Blättchen vom Fp. 169—171° (unkorr.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und reduziert nicht die *Fehling*'sche Lösung beim kurzem Aufkochen. Schmeckt süss.

Aethylarabinosid, $C_5H_9O_5 \cdot C_2H_5$:

Entsteht beim Stehenlassen einer konzentrierten wässrigen Arabinoselösung mit kaltgesättigter alkoholischer Salzsäure (*Fischer*, B. XXVI, 2408).

Sternförmig vereinigte Nadeln oder Blättchen, Fp. 132—135°, in kleiner Menge unzersetzt destillierbar. Schmeckt süss.

Arabinoseäthylmercaptal, $C_5H_{10}O_4(SC_2H_5)_2$:

Fp. 124—126° (*E. Fischer*, B. XXII, 677).

Arabinosebromphenylhydrazon,
$CH_2OH \cdot (CHOH)_3CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$:

Fp. 176°. Sehr schwer löslich, auch in heissem Wasser und heissem verdünnten Alkohol (*Naumann*, Dissert. 1892).

Arabonsäurebromphenylhydrazid, $C_{11}H_{15}Br \cdot N_2O_5$:

Fp. 196—198°. Löslich (1:25) in Wasser (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

S. 248. Die für l-Trioxyglutarsäure gegebene Strukturformel (unten links ist statt $\overset{|}{O}$ zu setzen: $\overset{|}{H}$) bezieht sich auf die aus

Xylose erhaltene i-Trioxyglutarsäure (cf. p. 253); für die aus Arabinose dargestellte l-Trioxyglutarsäure gilt die folgende Konstitution:

```
     OH H  H
     |  |  |
COOH—C—C—C—COOH
     |  |  |
     H  OH OH
```

(*Fischer*, B. XXIV, 2686, 4214; XXVII, 384).

d-Trioxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$:

Aus den Zersetzungsprodukten des Rohrzuckers gewonnen (*E. v. Lippmann*, B. XXVI, 3060).

Fp. 125° Rechtsdrehend: $(\alpha)_D^{18} = + 20 \cdot 8°$.

S. 250. Konfiguration der Rhamnose (*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 384):

```
               OH H  H
               |  |  |
CH3—CHOH—C—C—C—COH;
      ?        |  |  |
               H  OH OH
```

Die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an dem mit ? markierten Kohlenstoff bleibt vorläufig in der Rhamnose und ihren Karbonsäuren (s. d.) offen.

Molekulargewichtsbestimmung der Rhamnose in verschiedenen Alkoholen: *Pařizek* und *Šule* (B. XXVI, 1408); vergl. dazu: *Nernst* (Zb. 1893 II, 186); *Ostwald* (Ph. Ch. XII, 687); *Šule* (B. XXVII, 594).

S. 251. Aethylrhamnosid, $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$:

Entsteht beim Behandeln der Rhamnose mit alkoholischer Salzsäure (*Fischer*, B. XXVI, 2409).

Syrup; löslich in Aether, schmeckt bitter und reduziert nicht die *Fehling*'sche Lösung; durch verdünnte Säuren wird es in die Komponenten gespalten (*Fischer*). Linksdrehend in alkoholischer Lösung *Šule*, B. XXVII, 595).

Das Methylrhamnosid wurde in gleicher Art gewonnen und zeigte dasselbe Verhalten (*Fischer*, B. XXVI, 2410).

Rhamnoseosazon, $C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$:

Fp. 180° (*Fischer*, XX, 1091, 1188).

Rhamnoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_4(SC_2H_5)_2$:

Fp. 135—137° (*E. Fischer*, B. XXVII, 678).

Rhamnosebromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}N_2O_4Br$:

Fp. 168°. Löslich in heissem Wasser (*Naumann*, Dissert., Würzburg 1892).

S. 252.

Rhamnonsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$:

Farblose Blättchen, Fp. 186—190°. Leicht löslich in heissem Wasser (*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 390).

Chinovose, $CH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot COH$:

(Stereoisomer mit der Rhamnose und Fucose: *Fischer* und *Liebermann*, B. XXVI, 2416.)

Entsteht durch Spaltung des Chinovits (s. u.) mit verdünnten Säuren (*Fischer* und *Liebermann*, B. XXVI, 2418).

Schwach gelber Syrup; leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol; besitzt einen süssen und zugleich bitteren Geschmack und reduziert die *Fehling*'sche Lösung; mit konzentrierter Salzsäure tritt Spaltung in δ-Methylfurfurol ein (B. XXVI, 2420).

Phenylchinovosazon, $C_6H_{10}O_3(N_2HC_6H_5)_2$:

Nadeln, Fp. 193—194° (unkorr.); durch die schwerere Löslichkeit in Alkohol und den höheren Schmelzpunkt unterscheidet es sich von dem isomeren Phenylrhamnosazon (*Fischer* und *Liebermann*, B. XXVI, 2419).

Aethylchinovosid, Chinovit, $C_6H_{11}O_5 \cdot C_2H_5$:

(*Fischer* und *Liebermann*, B. XXVI, 2417).

Entsteht aus Chinovin durch Spaltung mit alkoholischer Salzsäure (*Hlasiwetz*; *Liebermann* und *Giesel*, *Oudemanns*, cf. B. XVI, 926; XVII, 868).

Farbloses, hygroskopisches Glas; Sdp. ca. 300° (unkorr.) (B. XVII, 873). Reduziert nicht *Fehling*'sche Lösung (B. XXVI, 2416).

Rechtsdrehend: $(\alpha)_D = + 78 \cdot 1°$ (B. XVI, 935).

Triacetylchinovit, $C_6H_8O_5 \cdot (C_2H_3O)_3 \cdot C_2H_5$:

Entsteht beim Erhitzen des Chinovits mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (*Liebermann*, B. XVII, 873; Konstitution: (*Fischer* und *Liebermann*, B. XXVI, 2417).

Nädelchen, Fp. 46—47°, Sdp. ca. 303° (unkorr.); geschmacklos und in Wasser unlöslich (B. XVII, 873).

S. 254.

Tetracetylxylose, $C_5H_6O_5(CH_3CO)_4$:

Aus Xylose und Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (*Stone*, Am. XV, 654).

Fp. 123·5—124·5°; bitter schmeckend, indifferent gegen *Fehling*'sche Lösung.

Linksdrehend. Alkohol: $(\alpha)_D = -25 \cdot 43^0$ (*Stone*, l. c.).

Xylosebromphenylhydrazon, $C_{11}H_{15}N_2O_4Br$:

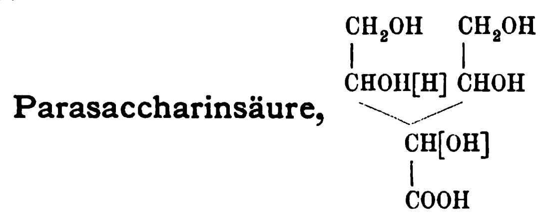
Fp. 128°. Wasser, p = 1·0—1·5, t = 20°. $(\alpha)_D = -20 \cdot 49^0$ (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

S. 255.

Saccharinsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5 \cdot N_2H_2C_6H_5$:

Fp. 164—165°; in Wasser und Alkohol recht leicht löslich (*Fischer* und *Passmore*, B. XXII, 2733).

S. 257.



Sie ist entweder 1, 2, 4, 5-Pentanol, 3-Säure oder 1, 3, 4, 5-Pentanol, 3-Säure (*Kiliani* und *Sanda*, B. XXVI, 1654; vergl. indessen *Sanda*, N. Z. Rübenzucker-Ind. 31, 27 ff.). Entsteht beim Stehenlassen von Galactose mit Kalkhydrat neben Metasaccharinsäure (*Kiliani* und *Sanda*).

Das Baryumsalz $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4\ H_2O$ unterscheidet sich in nichts vom Baryumsalz der Metasaccharinsäure, das Kalksalz der letzteren krystallisiert jedoch leicht, das der Parasaccharinsäure indessen gar nicht oder sehr schwer. Während ferner die Metasaccharinsäure ein Phenylhydrazid $C_{12}H_{18}O_5N_2 + H_2O$ vom Fp. 100—105° liefert, kann man von der Parasaccharinsäure kein krystallisiertes Hydrazid gewinnen.

Linksdrehend. Parasaccharinsaures Baryum, mit überschüssiger Salzsäure zersetzt, gab $(\alpha)_D = -26 \cdot 13^0$, während unter den gleichen

Bedingungen für metasaccharinsaures Baryum $(\alpha)_D = - 27 \cdot 7^0$ ermittelt wurde (*Kiliani* und *Sanda*, B. XXVI, 1653; vergl. auch N. Z. Rübenzucker-Ind. 31, 27).

S. 260. Spezifisches Drehungsvermögen der Chinate: *Cerkez* (C. r. 117, 174 ff.):

Alkohol von 98·5%:	c:	$(\alpha)_D$:	Auf die Säure berechnetes $(\alpha)_D$:
Chinasaures Lithium	0·8867	—15·2°	—15·7°
„ Ammonium	0·9080	—14·7	—15·6°
„ Natrium	0·3467	—13·6	—14·5°
„ Kalium	0·3000	— 7·2	— 8·6°
Alkohol von 95%:			
Chinasaurer Methylester	4·498	—28·6°	—30·6°
„ Aethyl „	3·753	—26·4	—28·8°
„ Propyl „	1·738	—26·4	—32·6°
„ Isopropylester	2·210	—27·6	—34·0°
„ Isobutyl „	3·359	—26·2°	—28·8°
„ Benzyl „	2·345	—24·7°	—36·9°
Wasser:			
Chinsäure	1·865	—43·5°	—
Chinasaures Diäthylamin	3·483	—31·8	—44·3°
„ Pyridin	4·189	—30·8	—43·5°
„ Anilin	3·539	—28·5	—42·8°
„ Chinolin	2·064	—27·4	—45·9°
Alkohol von 98·5%:			
Chinasaures Diäthylamin	1·015	—14·3	—19·9°
„ Pyridin	1·809	—27·1	—38·6
„ Anilin	2·639	—27·6	—37·0
„ Chinolin	1·812	—22·6	—38·9°

Wie schon aus *Oudemans'* jr. Daten ersichtlich, sind die Chinate in wässrigen Lösungen nahezu gleich dissoziiert und haben daher eine spezifische Drehung von gleicher Ordnung, was mit den Lehren der Dissoziationstheorie übereinstimmt (cf. *Cerkez*, C. r. 117, 176; *Ostwald*, Ph. Ch. XII, 535).

S. 261. Konstitution der Glucose: für die *Tollens*'sche oder *Skraup*'sche Formulierung treten ein: *Marchlewski* (B. XXVI, 2930), *Franchimont* (B. XII, 310); vergl. auch *Fischer* (B. XXVI, 2403).

S. 262. Z. 2 v. o. schalte ein:

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen: a) monoklin, b) triklin. *Becke*, Tschermak's Min. und petr. Mitteilungen 1879, 184 und *Brezina*, J. pr. [2] 21, 248.

S. 263. ***Rimbach*** (Ph. Ch. IX, 706) studierte den Einfluss von Calcium- und Magnesiumchlorid auf die spezifische Drehung der Dextrose in wässrigen Lösungen, — es ergab sich, dass die Gegenwart dieser Salze keine nennenswerte Beeinflussung der Rotation hervorruft.

S. 264. ***Béchamp*** bringt neuerdings (Bl. [3] IX, 401, 511) die schon angeführte, 1856 bereits veröffentlichte (C. r. 42, 896) Ansicht über die Ursache der Birotation der Dextrose vor: die frisch bereiteten Lösungen der Dextrose (gleichgiltig, ob Anhydrid oder Hydrat genommen wurde) enthalten stets zuerst Traubenzuckerhydrat mit doppelter Drehung, das allmählig unter Wasserverlust in das Anhydrid mit geringerer, endlich konstanter Drehung übergeht; dieser Auffassung schliesst sich auch *Tollens* (B. XXVI, 1801) an unter Hinweis auf die Aufhebung der Birotation durch 0·1% Ammoniak, wobei der Lösungsvorgang ohne Wärmeausscheidung sich vollzieht, während Dextroseanhydrid in reinem Wasser unter Wärmeentwicklung sich löst. Ueber die Zulässigkeit dieser *Béchamp-Tollens*'schen Hypothese vergl. die Bemerkungen *Ostwalds*: Ph. Ch. XII, 799.

S. 265. Konstitutionsformel der Pentacetylglucose: *Erwig* und *Königs* (B. XXII, 2212, cf.; auch *Fischer*, B. XXVI, 2404). Beide Pentacetylglucosen geben mit Ammoniak rechtsdrehende Lösungen (R. XI, 110); sie sind verschieden löslich in Wasser und Alkohol:

	Wasser ($18 \cdot 5^0$):	Absol. Alkohol (19^0 C):
Pentacetylglucose, Fp. 112^0:	1:655·5	1:77·3
„ Fp. 134^0:	1:1175	1:121·7

(*Franchimont*, R. XI, 110.)

Die als inaktiv bezeichnete Pentacetylglucose vom Fp. 134^0 ist in konzentrierten Lösungen ebenfalls, wenngleich schwach rechtsdrehend, während das Isomere vom Fp. 112^0 sehr stark rechtsdrehend ist; beide geben mit Ammoniak dieselben Produkte (Acetamid und ein isomeres Glucosamin), die identisch sind mit den aus reiner Glucose gewonnenen; das hochschmelzende Pentacetat wandelt sich beim Erhitzen mit Zinkchlorid um in das niedrigerschmelzende vom Fp. 112^0, während ein blosses Erhitzen diese Umwandlung nicht hervorruft: das Alles schliesst eine Strukturisomerie beider Körper aus und steht im Einklang mit der Annahme, dass beide Acetate stereoisomer sind (*Franchimont*, R. XII, 313).

Ueber das vom Traubenzucker durch Wasserverlust sich ableitende

Maltol, $C_6H_6O_3 =$ (HOC, CH, CH, COH, HC, CH; O) :

vom Fp. 159°: *Brand* (B. XXVII, 809 f.).

Glucoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$:

Entsteht beim Behandeln einer salzsauren wässrigen Glucoselösung mit Aethylmercaptan (*E. Fischer*, B. XXVII, 674).

Fp. 127—128° (unkorr.). Linksdrehend: Wasser, p = 4·878: $(\alpha)^{50}_D = -29 \cdot 8^0$.

Schmeckt bitter, ist nicht giftig; besitzt schwach saure Eigenschaften, reduziert nicht kochende *Fehling*'sche Lösung und reagiert nicht mit Phenylhydrazin (*E. Fischer*).

Glucoseamylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_5H_{11})_2$:

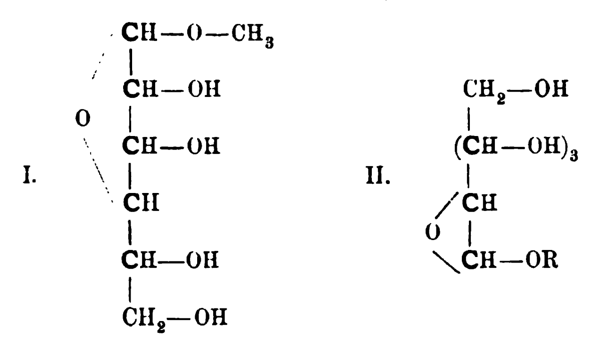
Fp. 138—142° (*E. Fischer*, B. XXVII, 679).

Dextroseamidoguanidinchlorhydrat, $C_6H_{12}O_5 \cdot CN_4H_4 \cdot HCl$:

Fp. 165°. $(\alpha)_D = -8 \cdot 94^0$. (*Wolff*, B. XXVII, 971.)

S. 267.

Methylglucosid, $C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$:



I: *Fischer* (B. XXVI, 2403; II: *Marchlewski* (B. XXVI, 2929).

Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung des Traubenzuckers; in den Mutterlaugen befindet sich vielleicht ein Isomeres (*Fischer*, B. XXVI, 2406).

Fp. 165—166° (unkorr.). Schmeckt süss, löst sich leicht in Wasser, reduziert (bei kurzem Aufkochen) nicht die *Fehling*'sche Lösung und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin; Mineralsäuren spalten in die Komponenten, Hefe und Invertin bewirken eine langsame Gährung, bezw. Spaltung (*Fischer*).

Rechtsdrehend. Wasser: $p = 10 \cdot 01$. $(\alpha)_D = + 157 \cdot 5^0$. (*Fischer*, B. XXVI, 2406.) $t = 20^0$. Keine Birotation.

Aethylglucosid, teilweise amorph, teilweise krystallinisch; hat ein analoges Verhalten wie das Methylglucosid (*Fischer*, B. XXVI, 2410).

Benzylglucosid: Krystallinisch-amorph; bitterschmeckend; Glycolglucosid: Syrup, von süssem Geschmack; Milchsäureglucosid, lockeres weisses Pulver von säuerlichem Geschmack (*Fischer*, l. c.).

Glucosebromphenylhydrazon,

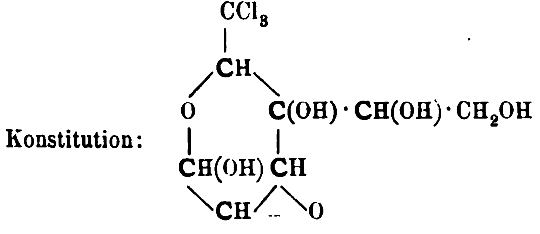
$CH_2OH(CHOH)_4CH = N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$:

Fp. 148—149°. Wasser: $p =$ ca. 2. $(\alpha)_D = - 44 \cdot 27^0$, $t = 20^0$.

(*Naumann*, Dissert., Würzburg, 1892.)

Chloralose, $C_8H_{11}Cl_3O_6$:

Konstitution:



Hanriot und *Richet* (C. r. 117, 736; vergl. Bl. [3] XI, 43). Vergl. auch die Konstitution von *Petit* und *Polonovski* (Bl. [3] XI, 132; dazu *Hanriot*, ib. p. 258, 303).

Entsteht aus Glucose und Chloral beim Erhitzen auf 100° (*Hanriot* und *Richet*, C. r. 116, 63; *Heffter*, B. XXII, 1050). Dabei bilden sich 2 Isomere:

α-Chloralose: in kaltem Wasser leichter löslich; Fp. 186°, in Nadeln krystallisierend (*Heffter*, B. XXII, 1050). Fp. 187° (C. r. 117, 735). Rechtsdrehend (*Heffter*, l. c.).

Alkohol von 98 %. $t = 20—22^0$. $p = 5$. $(\alpha)_D = + 19 \cdot 4^0$.
Kalilauge von 4 %. $t = 20—22^0$. $p = 5$. $(\alpha)_D = + 15^0$.

(*Petit* und *Polonovski*, Bl. [3] XI, 126.)

α-Tetracetylchloralose, $C_8H_7Cl_3O_2(CH_3COO)_4$: Fp. 145° (*Hanriot* und *Richet*).

α-Tetrabenzoylchloralose, $C_8H_7Cl_3O_2(C_6H_5COO)_4$: Fp. 138° (*Hanriot* und *Richet*, C. r. 117, 735). Bei der Oxydation liefert die α-Chloralose eine Säure $C_7H_9Cl_3O_6$: Fp. 215° (*Heffter*), 212° (*Hanriot* und *Richet*).

β-Chloralose, Parachloralose: Schwer löslich in allen Lösungsmitteln; dünne perlmutterglänzende Blättchen, Fp. 230° (*Heffter*); Fp. 227° (*Hanriot* und *Richet*, C. r. 117, 735). Rechtsdrehend (*Heffter*).

Tetracetylparachloralose, $C_8H_7Cl_3O_2(CH_3COO)_4$: Fp. 106°, Sdp. 250° bei 25 mm (*Hanriot* und *Richet*); durch Oxydation erhält man die Säure $C_7H_9Cl_3O_6 \cdot 2\,H_2O$: Fp. 200—201° (*Heffter*), 202 (*Hanriot* und *Richet*).
Combes (Bl. [3] IX, 947) hält es für möglich, dass die Chloralose und Parachloralose stereoisomer sind.

S. 268.

d-Gluconsäurephenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$:

Fp. ca. 200°. In kaltem Wasser und heissem Alkohol schwer löslich (*Fischer*, B. XXII, 2731).

d-Gluconsäurebromphenylhydrazid, $C_6H_{11}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_4Br$:

Fp. 198—200°. Löslich (1 : 25) in Wasser (*Naumann*, Dissert. Würzburg 1892).

S. 271. Glucosamid: Vergl. die Untersuchung von *Fischer* und *Tiemann* (B. XXVII, 138 ff.) behufs Aufklärung der Struktur und Konfiguration des Glucosamins und der zugehörigen Chitaminsäure. —

S. 274. Fussnote:

Durch den Bacillus aethaceticus entsteht aus Mannit Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure (*Frankland*, Zb. 1893, I, 46), bei der Gährung durch ein besonderes Ferment jedoch l-Milchsäure (*Tate*, Soc. 63, 1283).

S. 275.

Mannithexacetat, $C_6H_8(CH_3COO)_6$:

Entsteht aus Mannit und Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (*Franchimont*, B. XII, 2059; *Schützenberger*, A. 160, 94: *Bouchardat*, A. ch. [5] 6, 107).

Fp. 119°. Rhombische Krystalle; rechtsdrehend. Molekulargewicht: *Franchimont* (R. XI, 109).

S. 276. Z. 5 v. o.:

d-Mannoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(S_2CH_5)_2$:

Fp. 132—134° (*E. Fischer*, B. XXVII, 678).

d-Mannosebromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}Br \cdot N_2O_5$:

Fp. 207—208°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

S. 279.

Konfiguration der d-Galactose:

$$CH_2OH \cdot \begin{matrix} H & OH & OH & H & \\ | & | & | & | & \\ C — & C — & C — & C — & COH \\ | & | & | & | & \\ OH & H & H & OH & \end{matrix}$$

(*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 385).

Bei der Einwirkung von Kalkhydrat entsteht aus d-Galactose Parasaccharinsäure (s. d.).

S. 280.

Galactosebromphenylhydrazon, $C_{12}H_{17}Br \cdot N_2O_5$:

Fp. 168°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

S. 281.

Galactoseäthylmercaptal, $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$:

Entsteht aus Galactose und Aethylmercaptan in Gegenwart von wässriger Salzsäure (*E. Fischer*, B. XXVII, 677).

Fp. 140—142° (unkorr.). Linksdrehend.

Wasser, p = 1. $(\alpha)_D^{20}$ = ca. — 10°.

Konfiguration der d-Talose:

$$\begin{array}{lccccc} & H & OH & OH & OH & \\ & | & | & | & | & \\ CH_2OH\cdot & C- & C- & C- & C- & COH \\ & | & | & | & | & \\ & OH & H & H & H & \end{array}$$

(*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 385).

S. 290.

Konfiguration der α-Rhamnohexonsäure (Rhamnosecarbonsäure):

$$\begin{array}{lccccc} & OH & H & H & OH & \\ & | & | & | & | & \\ CH_3\cdot CHOH\cdot & C- & C- & C- & C- & COOH \\ \quad\quad ? & | & | & | & | & \\ & H & OH & OH & H & \end{array}$$

(*Fischer* und *Morell*, B. XXVII, 384).

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus der α-Rhamnohexonsäure Schleimsäure; beim Erhitzen mit Pyridin tritt eine Umlagerung in β-Rhamnohexonsäure (s. u.) auf.

α-Rhamnohexonsäurephenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6\cdot N_2H_2C_6H_5$:

Schwer löslich in Wasser: 1 Teil in 72 Teilen Wasser von 17° (B. XXVII, 386). Fp. 210° (B. XXII, 2733). Das Baryumsalz krystallisiert schön, das Ca-Salz ist gummiartig; das Cadmiumsalz löst sich in 271 Teilen Wasser von 14°, das Brucinsalz scheidet sich in Warzen ab, die bei 120—123° schmelzen (*Fischer*, B. XXVII, 387).

β-Rhamnohexonsäure,

$$\begin{array}{lccccc} & OH & H & H & H & \\ & | & | & | & | & \\ CH_3\cdot CHOH\cdot & C- & C- & C- & C- & COOH \\ \quad\quad ? & | & | & | & | & \\ & H & OH & OH & OH & \end{array}$$

(*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 384).

Entsteht aus der α-Rhamnohexonsäure beim Erhitzen mit wässrigem Pyridin auf 150—155° (*Fischer* und *Morrell*).

Das Cadmiumsalz krystallisiert nicht; das Brucinsalz scheidet sich in kugeligen Aggregaten vom Fp. 114—118° ab.

Beim Ansäuren der Salze dieser Säure entsteht das Lacton $C_7H_{12}O$, welches bei 134—138° schmilzt und **rechtsdrehend** ist:

Wasser: $p = 9\cdot924$. $(\alpha)_D = +43\cdot34^0$ (B. XXVII, 389).

Das Drehungsvermögen bleibt unverändert.

β-Rhamnohexonsäurephenylhydrazid, $C_7H_{13}O_6 \cdot N_2H_2C_6H_5$:

Leicht löslich in Wasser, Fp. ca. 170° (*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 390).

Die β-Rhamnohexonsäure wandelt sich beim Erhitzen mit wässrigem Pyridin rückwärts in die α-Rhamnohexonsäure um (B. XXVII, 390); bei der Reduktion mit Natriumamalgam und wässriger Schwefelsäure entsteht α-Rhamnohexose (s. o.) (Osazon: Fp. 200°), bei der Oxydation liefert sie l-Taloschleimsäure (B. XXVII, 391).

S. 290. d-Zuckersäure liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Rechts-Weinsäure (*Fischer* und *Morell*, B. XXVII, 396).

S. 291. Isozuckersäure, bezw. Norisozuckersäure. Die Formel der krystallisierten Isozuckersäure vom Fp. 185° ist $C_6H_8O_7$; die Säure ist daher nicht eine Tetraoxyadipinsäure (die hypothetische Tetraoxyadipinsäure wird mit Norisozuckersäure bezeichnet), sondern enthält 1 Mol. Wasser weniger. Die krystallisierte Isozuckersäure liefert beim Erhitzen Brenzschleimsäure, bezw. Dichydroschleimsäure; die Konstitution der krystallisierten Isozuckersäure ist

```
     HO · HC  -  CHOH
           |      |          (Tiemann, B. XXVII, 124).
COOH · HC      CH · COOH
            \O/
```

Derivate der Norisozuckersäure und der Isozuckersäure (*Tiemann*, B. XXVII, 127 ff.).

Norisozuckersäurediäthylester, $C_4H_8O_4(COOC_2H_5)_2$:

Aus dem norisozuckersauren Calcium und Alkohol beim Durchleiten von Salzsäuregas (B. XVII, 249; XIX, 1262; XXVII, 127): Fp. 73°; verliert im Vacuum 1 Mol. Wasser und geht über in Isozuckersäurediäthylester, $C_4H_6O_3(CCOC_2H_5)_2$: Fp. 101°; wird dieser in Chloroform gelöst und nachher vom Lösungsmittel befreit, so hinterbleibt er als ein Oel, welches aus der Luft Wasser anzieht und in den Norisozuckersäureester sich zurückverwandelt (B. XXVII, 127).

Norisozuckersäuredimethylester, $COOCH_3 \cdot (CHOH)_4 \cdot COOCH_3$:

Fp. 51° (B. XXVII, 128).

Tetracetylnorisozuckersäurediäthylester,
$COOC_2H_5 \cdot (CHO \cdot COCH_3)_4 \cdot COOC_2H_5$:

Fp. 47° (B. XXVII, 128); beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser entsteht

Diacetylisozuckersäurediäthylester,
$C_4H_4O(OCOCH_3)_2 \cdot (COOC_2H_5)_2$:

Fp. 49° (B. XXVII, 128).

Diacetylnorisozuckersäure,
$COOH \cdot CHOH \cdot [CH(O_2CCH_3)]_2 \cdot CHOH \cdot COOH$:

Fp. 174° (B. XXVII, 129); beim Erhitzen auf 100° geht sie unter Verlust von 1 Mol. Wasser über (B. XXVII, 129) in

Diacetylisozuckersäure, Fp. 174°. —

Isozuckersäurediamid (s. p. 291).

Isozuckersäuredianilid, Fp. 231° (B. XXVII, 124; B. XIX, 1265).

Salze der Nor- und Isozuckersäure (cf. B. XXVII, 130 ff.).
Molekulargewichtsbestimmung der Isozuckersäurederivate (*Tiemann*, B. XXVII, 136).
Die Isozuckersäure und Norisozuckersäure (aus dem Calciumsalz freigemacht) haben eine beim Stehen oder Kochen zunehmende spez. Rotation:

Isozuckersäure. Wasser: $p = 4 \cdot 7$. $(\alpha)_D = 42°39'$; nach einstündigem Erhitzen im Rohr auf 120° war $(\alpha)_D = 48°56'$ (B. XXVII, 137).

Norisozuckersäure; aus 5% Lösung des Calciumsalzes freigemacht durch Salzsäure:

$(\alpha)_D = 41°13'$; dieser Wert verändert sich nach einstündigem Erhitzen in $(\alpha)_D = 52°44'$ (*Tiemann*, B. XXVII, 137).

S. 293. Versuche von *Crossley* (Dissert. Würzburg, 1892). die i-Alloschleimsäure mit Hilfe des Brucinsalzes zu spalten, blieben erfolglos; desgleichen waren Versuche mit Penicillium resultatlos, indem dieses sich nicht entwickelte.

Konfiguration der Schleimsäure: *Fischer* und *Morrell* (B. XXVII, 384).
Oxydation mit Permanganatlösung führt von der Schleimsäure zu Traubensäure (*Fischer* und *Crossley*, B. XXVII, 397).

S. 294.

Schleimsäurediphenylhydrazid, $C_4H_4(OH)_4(CON_2H_2 \cdot C_6H_5)_2$:

Fp. 238—240° (*Bülow*, A. 236, 196); sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Schleimsäurediäthylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$:

Fp. 172° (*Skraup*, M. XIV, 472). Krystallisiert mit 1 Mol. $CaCl_2$.

Beim Behandeln des Schleimsäurediäthylesters mit Acetylchlorid entstehen 2 isomere Tetracetylester (*Skraup*, M. XIV, 474):

α-Tetracetylschleimsäurediäthylester, $(CHO \cdot COCH_3)_4 \cdot (COOC_2H_5)_2$:

Fp. 189°, schwer löslich in Aceton.

β-Tetracetylschleimsäurediäthylester:

Fp. 122°, leicht löslich in Aceton. Beide Ester sind inaktiv.

Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergaben die normalen Werte (*Skraup*, M. XIV, 477). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht bei kürzerer und gemässigter Reaktion vorwiegend der α-Ester, im umgekehrten Fall der β-Ester; werden die Ester einzeln mit Acetylchlorid auf 100° erhitzt, so tritt keine gegenseitige Umlagerung ein; dagegen geht beim Erhitzen des α-Esters mit Eisessig-Salzsäure auf 100° ein Teil desselben über in den β-Ester (*Skraup*, M. XIV, 480). Die Verseifung beider Ester mit Mineralsäuren lässt nur Schleimsäure in beiden Fällen regenerieren, dagegen scheinen bei der alkalischen Verseifung beide Ester ausser Schleimsäure noch isomere Säuren zu liefern (M. XIV, 481 ff.).

Ein verschiedenes Verhalten zeigen beide Ester gegenüber Benzylamin: der β-Ester liefert dabei $CONHCH_2C_6H_5 \cdot (CHO \cdot COCH_3)_4 \cdot COOC_2H_5$: Fp. 182—184°, ausserdem noch ein gelbes Oel, — der α-Ester gab nur dieses und unveränderten Ester (M. XIV, 486 f.).

Benzoylchlorid giebt mit Schleimsäurediäthylester keine isomeren Ester (*Skraup*, M. XIV, 487).

Tetracetylschleimsäure, $(CHO \cdot COCH_3)_4(COOH)_2 + 2\,H_2O$:

Aus Schleimsäure und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink (*Maquenne*, Bl. 48, 720).

Fp. 266°; verliert bei 110° das Krystallwasser (*Maquenne*; vergl. jedoch *Skraup*, M. XIV, 489).

Tetracetylschleimsäure, $(CHO \cdot COCH_3)_4 \cdot (COOH)_2 + 2\,C_2H_5OH$:

Aus Schleimsäure und Acetylchlorid (*Skraup*, M. XIV, 488).

Verliert leicht den Krystallalkohol und schmilzt bei 242—243° (*Skraup*).

S. 294. Die aus Talonsäure entstehende Taloschleimsäure ist

$$\text{d-Taloschleimsäure: } \begin{array}{ccccccccc} & H & & OH & & OH & & OH & \\ & | & & | & & | & & | & \\ COOH\cdot & C & - & C & - & C & - & C & -COOH. \\ & | & & | & & | & & | & \\ & OH & & H & & H & & H & \end{array}$$

(*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 385).

Ihr optischer Antipode ist die

$$\textbf{l-Taloschleimsäure, } \begin{array}{ccccccccc} & OH & & H & & H & & H & \\ & | & & | & & | & & | & \\ COOH\cdot & C & - & C & - & C & - & C & -COOH: \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & OH & & OH & & OH & \end{array}$$

(*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 384).

Sie entsteht aus der β-Rhamnohexonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure (*Fischer* und *Morrell*, B. XXVII, 391).

In Bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit gleicht sie der d-Taloschleimsäure; dagegen ist sie linksdrehend:

Wasser: $p = 1\cdot 84$. $(\alpha)_D = -33\cdot 9^0$ (B. XXVII, 392)
$t = 20^0$.

Das Phenylhydrazid der l-Taloschleimsäure gleicht vollkommen dem der d-Taloschleimsäure: wie dieses, schmilzt es beim raschen Erhitzen gegen 185° und löst sich zum Unterschiede von dem Hydrazid der Schleimsäure leicht in Wasser (*Fischer*, B. XXVII, 393).

Unter analogen Bedingungen, wie die d-Verbindung, wandelt sich auch die Taloschleimsäure in Schleimsäure um (*Fischer*, l. c.).

$$\text{Dulcit: } \begin{array}{ccccccccc} & OH & & H & & H & & OH & \\ & | & & | & & | & & | & \\ CH_2OH\cdot & C & - & C & - & C & - & C & -CH_2OH \\ & | & & | & & | & & | & \\ & H & & OH & & OH & & OH & \end{array}$$

Konfiguration: *Fischer* und *Morrell* (B. XXVII, 384).

S. 295.

Bornesit, Methylinosit, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$:

Aus Kautschukwaschwässern (*Girard*, C. r. 73, 426; 77, 995; *Flint* und *Tollens*, A. 282, 289).

Fp. 200° (*Girard*), 199—203° (*Fl.* und *T.*). Rechtsdrehend.
$(\alpha)_D = +32^0$ (*Gir.*), $31\cdot 16^0$ (*Fl.* und *T.*).

S. 297.

Glucoheptonsäurebromphenylhydrazid, $C_{13}H_{19}Br \cdot N_2O_7$:

Fp. 180—182°. (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

S. 298.

α-Glucoheptoseäthylmercaptal, $C_7H_{14}O_6(SC_2H_5)$:

Fp. 152—154° (*E. Fischer*, B. XXVII, 678).

Glucoheptosebromphenylhydrazon, $C_{13}H_{19}Br \cdot N_2O_6$:

Fp. 158°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (*Naumann*, Dissert. Würzburg, 1892).

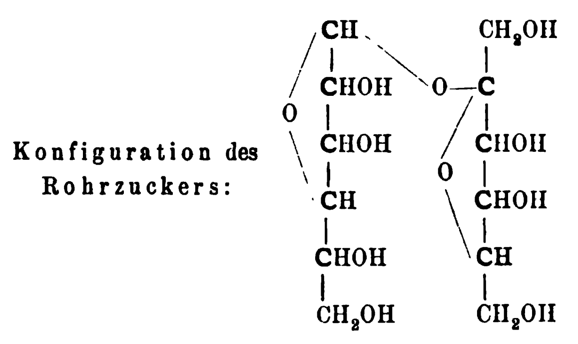
S. 300.

d-Mannoheptonsäurephenylhydrazid, $C_7H_{13}O_7 \cdot N_2H_2C_6H_5$:

Fp. 220—223° (*Fischer*, B. XXII, 2733).

Ausser den angeführten Pentoxypimelinsäuren: 1) i-Säure, p. 297, 2) d-Säure, p. 299, 3) Carboxygalactonsäure, p. 299, 4) l-Säure, p. 300 — hat *Fischer* (B. XXVII, 394) noch eine der Säure 3) isomere, ebenfalls aktive Säure erhalten.

S. 309.



(*Fischer*, B. XXVI, 2405).

Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen: cf. *E. Schulze* und *Frankfurt* (B. XXVII, 62).

S. 310. Zu Z. 11 v. u.:

Trevor (Ph. Ch. X, 323 ff.): Anwendung der Rohrzuckerinversion zur Messung kleiner Dissoziationsgrade in wässrigen Lösungen; *Wakeman* (Ph. Ch. XI, 70 ff.): Inversion des Rohrzuckers durch Säuren in wässerig-alkoholischen Lösungen. *Tammann* (H. XVI, 271 ff.): Wirkung ungeformter Fermente auf Rohrzucker; *O' Sullivan* (Soc. 61, 926 ff.): Hydrolytische Wirkung der Hefe auf Rohrzucker bei gewöhnlicher Temperatur, — verläuft wie eine einfache chemische Reaktion.

S. 314. Strukturformel des Milchzuckers (*Fischer*, B. XXVI, 2405):

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH—O—CH_2 \cdot (CHOH)_4 \cdot COH$$

Galactoserest, O Glucoserest.

S. 319. Dass auch verschiedene Enzyme ohne Einwirkung auf Milchzucker sind: vergl. *Droop Richmond* (Zb. 1893, I, 101).

S. 321. Isomaltose entsteht beim Maischprozess durch die Einwirkung der Diastase auf Stärke (*Lintner-Düll*, Zeitschr. f. Brauereiwesen, 14, 281; B. XXVI, 2535), sowie synthetisch aus Glucose bei der Behandlung mit Salzsäure (*Fischer*, B. XXIII, 3688) oder Schwefelsäure (*Scheibler* und *Mittelmeier*, B. XXIV, 303); sie bildet sich ferner bei der Einwirkung von Parotidenspeichel wie gemischtem Speichel des Menschen, von frischem Pankreassaft oder Pankreasinfus des Hundes auf Amylum und Glycogen (*Külz* und *Vogel*, Zb. 1894 I, 143), sowie von Blutserum auf Stärkekleister (*Röhmann*, Zb. 1894 I, 321) und scheint in der Leber neben Glycogen vorzukommen (*Röhmann*).

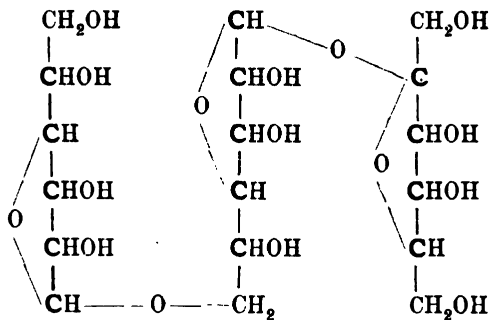
Schmeckt intensiv süss, gährt mit Hefe, jedoch schwerer als Maltose (*Lintner* und *Düll*, B. XXVI, 2538); Saazer Hefe vergährt sie nicht (*A. Bau*, Zb. 1893 I, 233). Isomaltose ist unvergährbar mit Sacch. apicul., Hefe Saaz vergor etwa $^1/_4$, Hefe Frohberg etwa $^2/_3$, obergärige Sacchar. cerev. etwa $^1/_2$ der Isomaltose (*Hiepe*, Zb. 1894 I, 417); Diastase wandelt sie um in Maltose (*Lintner* und *Düll*, B. XXVI, 2538).

Molekulargewichtsbestimmungen ergaben Werte von 340—363 (*Lintner* und *Düll*, B. XXVI, 2546).

Trehalose: Vergl. auch *Winterstein* (B. XXVI, 3094; H. XIX, 70). —

Melezitose ist eine Triose (vergl. *Alekhin*, l. c.; sowie J. r. G. XXI, 407 ff.). —

R a f f i n o s e: Konfiguration (*Scheibler* und *Mittelmeier*, B. XXVI, 2934):



Raffinose kommt auch im Keim des Weizenkorns vor (*Schulze* und *Frankfurt*, B. XXVII, 64). Betreffs der Raffinose der Rübenmelasse vergl. *Deltour* (Z. Ver. Rübenz.-Ind. 1893, 1054 ff.).

S. 323. Allgemeines über die Zuckerarten:

Untersuchungen über Kohlehydrate: *B. Tollens*, Landw. Versuchsstation 39, 401 ff.; dazu *Löw*, ib. 41, 131.

Ueber die Theorie des asymm. Kohlenstoffatoms und die letzten Arbeiten von *E. Fischer*: *L. Simon*, Monit. scientif. (4) 7, p. 81, 187, 589.

Gebrauch der Bezeichnung Kohlehydrate: *W. E. Stone*, Science 21, 149.

Neuere Untersuchungen der Kohlehydrate: *W. E. Stone*, Agric. Science 1893, 177.

Verbindungen von Zuckerarten mit Eisen: *Evers*, B. XXVII, 474.

Bildung von isomeren Milchsäuren durch die Einwirkung von Mikroben auf Kohlehydrate: *Péré*: Zb. 1894 I, 411.

Gährung der Dextrose, Rhamnose und des Mannits durch ein Linksmilchsäureferment: *Tate*, Soc. 63, 1263.

Krystallisierte Ammoniakderivate der Kohlehydrate: *Lobry de Bruyn* und *Franchimont*, R. XII, 286.

Verbindungen der Zucker mit mehrwertigen P h e n o l e n: *Fischer*, B. XXVII, 1355.

Ueber i- und d-T a l i t und die Verbindungen der Zucker mit B i t t e r m a n d e l ö l: *Fischer*, B. XXVII, 1524. —

Beziehungen zwischen Lichtbrechungs- und Drehungsvermögen: *Kanonnikow* (J. pr. [2] 49, 137 ff.; Kohlehydrate: p. 159, 170, 183).

S. 324. **N o m e n k l a t u r d e r T e r p e n e u n d C a m p h e r**:

Vorschläge zu einer rationellen Nomenklatur der Terpene und ihrer Derivate sind inzwischen von *Wallach* (A. 277, 105), sowie von

A. v. Baeyer (B. XXVII, 436) gemacht. Nach *v. Baeyer* erfolgt die Numerierung der Kohlenstoffatome in folgender Art, wobei das zu Grunde liegende Cymol so aufgehängt gedacht wird, dass der Schwerpunkt möglichst tief liegt (s. auch *Wallach*):

```
      7
      C
      ·
     /C\
    / 1 \
  C6     2C
  |       |
  C5     3C
    \ 4 /
     \C/
      ·
     /C\
    / 8 \
  C       C
  9       10
```

Die doppelten Bindungen werden in der gewöhnlichen Art bezeichnet: Δ^1 bezeichnet eine Doppelbindung im Ringe, welche vom ersten zum zweiten Kohlenstoffatom sich erstreckt; Doppelbindung zwischen einem Ringkohlenstoff und einem Kohlenstoffatom der Seitenkette werden dadurch markiert, dass die Zahl des letzteren Kohlenstoffs in Klammern hinzugesetzt wird, z. B. $\Delta^{1 \cdot 4(8)}$, was zwei Doppelbindungen bedeutet, von denen die eine vom Ringkohlenstoff-1 zum Ringkohlenstoff-2 geht, während die andere Doppelbindung zwischen Ringkohlenstoff-4 und Seitenkohlenstoff-8 liegt.

Das Hexahydrocymol wird T e r p a n, das Dihydrocamphen C a m p h a n genannt, wodurch 2 Gruppen sich unterscheiden lassen:

Terpangruppe:		Camphangruppe:	
Neu	Alt	Neu	Alt
Terpan	Hexahydrocymol	Camphan	Dihydrocamphen
Terpen	Tetrahydrocymol	Camphen	Camphen (Pinen)
Terpadien	Dihydrocymol	Camphanol	Borneol
Terpanol	Menthol	Camphanon	Campher
Terpenol	Terpineol	Camphadion	Campherchinon
Terpadiol	Terpin		
Terpanon	Menthon		
Terpadienon	Carvol		

Diejenigen Campher und Terpene, deren Konstitution bisher als festgestellt zu betrachten ist, würden nun folgenderart heissen:

Tertiäres Carvomenthol	=	Terpan(1)ol
Sekundäres Carvomenthol	=	Terpan(2)ol
Menthol	=	Terpan(3)ol
Tertiäres Menthol	=	Terpan(4)ol
Terpin	=	Terpan(1 · 4)diol
Tetrahydrocarvol	=	Terpan(2)on
Menthon	=	Terpan(3)on
Terpineol (fest)	=	Δ^1—Terpen(4)ol
Terpineol (Fliedergeruch, flüssig)	=	Δ^3—Terpen(1)ol
Terpineol *v. Baeyer's* (fest)	=	$\Delta^{4(8)}$—Terpen(1)ol

Carvomenthen	$= \Delta^1$—Terpen
Menthen	$= \Delta^3$—Terpen
Dipenten (Limonen)	$= \Delta^{1 \cdot 8}$—Terpadien
Terpinen	$= \Delta^{3 \cdot 5}$—Terpadien
Terpinolen	$= \Delta^{1 \cdot 4(8)}$—Terpadien

Ueber die Anwendung des Terminus «Terpen»: *Markownikoff* (B. XXIV, 67; dazu *G. Wagner*, B. XXIV, 1682).

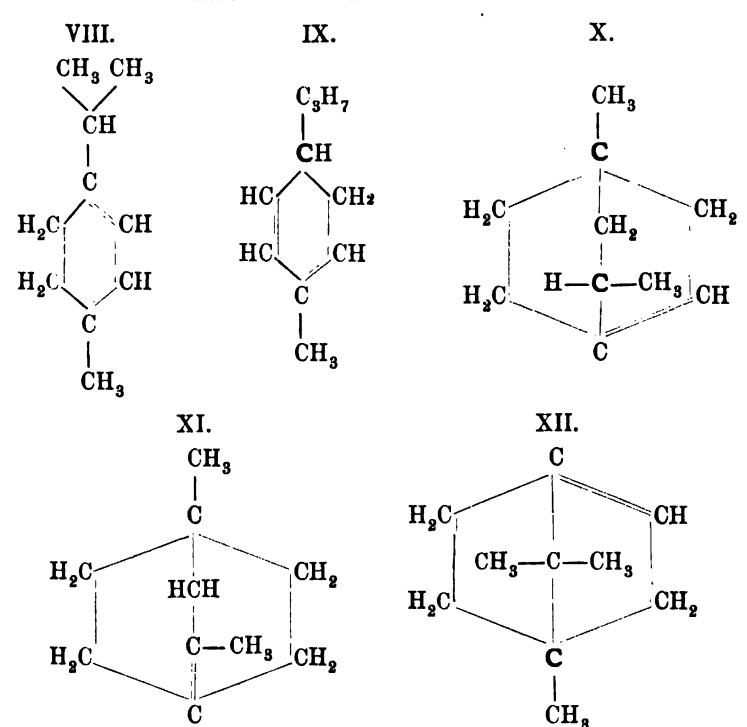
Ueber die Beziehung der hydrierten Benzole zu den Terpenen: *A. v. Baeyer* (A. 278, 113).

Ueber Terpene vergl. die eingehende Monographie von *Dürkopf* in *Ladenburg's* Handwörterbuch der Chemie, B. XI, S. 469—522 (1893); sowie die Berichte von *Schimmel & Co.*, die alljährlich zweimal erscheinen und überaus reich an interessanten Mitteilungen sind.

Z. 6 v. o. lies:

«*Stohmann*, Ph. Ch.», statt «*Stohmann*, Eh. Ph.»

S. 325. Weitere Pinenformeln:



VIII: *V. Richter* (J. r. G. IV, 228. 1872). IX: *Oppenheim* (B. V, 98, 1872; cf. *Wright*, B. VI, 149). X: Aktives Terebenthen: *Bouveault* (Bl. [3] VII, 536). XI: i-Terpen: *Bouveault* (Bl. [3] VII, 537). XII: *Bredt* (B. XXVI, 3057).

Z. 5 v. u. zu lesen:

«Das Pinen des amerikanischen Terpentinöls oder mit noch besserer Ausbeute das Oel von British Burma aus Pinus Khasyana ist rechtsdrehend (wurde früher Australen genannt).

S. 326. Z. 19 v. o.:

Entgegen den zitierten Angaben *Wallachs*, dass Pinen nur 1 Mol. Brom addieren kann, geben *Tilden* (Soc. 1888, 882) und *Stschukareff* (J. pr. [2] 47, 191) an, dass Rechts-Terpen mit 2 Mol. Brom sich zu verbinden fähig sei.

Z. 20 v. o.:

Das höchstdrehende d-Pinen von *Flawitzky* war gewonnen worden aus sibirischem Terpentinöl (von Pinus cembra L.). Ueber das Vorkommen von d-Pinen in der Niaouliessenz: *Bertrand* (Bl. [3] IX, 435).

S. 327. Pinylamin gibt mit Salpetrigsäure einen

Alkohol $C_{10}H_{16}O$: Sdp. 215—218°; $d_{22} = 0 \cdot 978$, $n_D = 1 \cdot 49787$

(*Wallach*, A. 277, 149); derselbe wird durch Oxydation mit Chromsäure in ein Keton verwandelt, dessen Oxim den Fp. 98° hat (s. a. Carvoxim).

Dihydropinen, $C_{10}H_{18}$: Konstitution vergl. Hydrocamphen.

Entsteht neben dem isomeren Hydrocamphen und Camphen (s. d.) bei der Einwirkung von Natrium auf die bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Terpentin verbleibenden Mutterlaugen (*Bouveault*, C. r. 116, 1067).

Flüssig, Sdp. 148—149° (C. r. 116, 1070).

$d_0 = 0 \cdot 8 \cdot 5155$; $n_r = 1 \cdot 4454$, $n_C = 1 \cdot 4561$ bei $23 \cdot 5°$ (*Bouveault*, Bl. [3] XI, 137).

Das Tetrahydropinen von *Wallach* und *Berkenheim* dürfte identisch sein mit dem von *Orlow* (J. r. G. XV, 44; B. XVI, 799) aus l-Terpentinöl mit Jodwasserstoff und Phosphor erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$. —

S. 328.

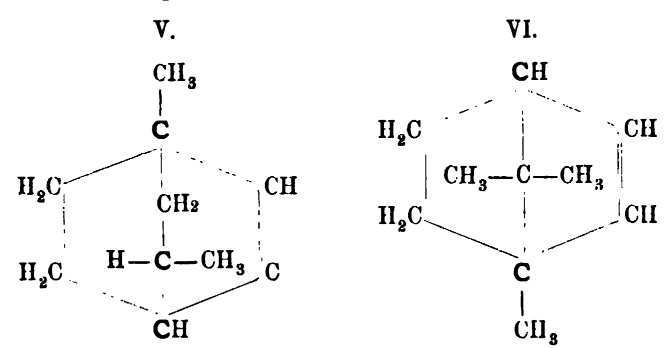
l-Pinenaldehyl, $C_{10}H_{14}O$:

Bildet sich bei der Einwirkung von Chromylchlorid auf Links-Terebentin (*Etard*, C. r. 116, 436).

Flüssig, Sdp. 205—207°; $d_{22} = 0 \cdot 961$. Linksdrehend (*Etard*).

S. 329. Ueber die Aenderungen der Rotation von einem Gemisch des l-Pinens mit d-Campher in Benzollösung bei verschiedenen Lichtstrahlen und Temperaturen: *Aignan* (C. r. 116, 726; s. a. A. ch. [7] 1, 433 ff.). Ueber die Produkte der Einwirkung von Benzoësäure auf französ. Terpentinöl: *Bouchardat* und *Lafont* (C. r. 113, 551).

Weitere Camphenformeln:



V. *Bouveault* (Bl. [3] VII, 535; vergl. auch Bl. [3] XI, 142). VI. *Bredt* (B. XXVI, 3056). Zur Konstitution des Camphens, vergl. auch *Wagner* (B. XXIII, 2309).

S. 330. Natürlich vorkommend ist Camphen gefunden worden im flüchtigen Oel von Pinus sibirica (*Golubeff*, J. r. G. XX, 585); aktive, aber nicht erstarrende Camphene (Sdp. ca. 160°, $d_{15} = 0 \cdot 864$) finden sich im Citronellöl, Ingweröl, Kessoöl und Campheröl (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 16); ein flüssiges d-Camphen (Sdp. 156—160°) fand *Bouchardat* (C. r. 117, 1094) im Spiköl (Lavandula spica), ein l-Camphen vom Sdp. 157—158 wurde von *Oliviero* (C. r. 117, 1096) im Baldrianöl gefunden. Festes, linksdrehendes Camphen entsteht auch künstlich aus l-Pinen beim Erhitzen mit Benzoësäure auf 150° (*Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 113, 552), sowie aus Isoborneol bei der Behandlung mit Chlorzink oder Schwefelsäure (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 8).

Die höchste bisher beobachtete Rechtsdrehung kommt dem flüssigen **d-Camphen** des Spiköles zu, dessen Sdp. 156—160° und dessen $(\alpha)_D = + 29°10'$ betrug, dessen festes Chlorhydrat aber linksdrehend ist: $(\alpha)_D = - 21°15'$ (*Bouchardat*, C. r. 117, 1094; Bl. [3] XI, 148).

Ueberhaupt unterscheiden sich die aktiven Camphene auch dadurch von den Pinenen, dass alle Rechts- oder Links-Pinene Chlorhydrate liefern, die dieselbe Drehungsrichtung besitzen, wie ihre Muttersubstanz, während die Chlorhydrate der aktiven Camphene stets eine der Muttersubstanz entgegengesetzte Drehungsrichtung aufweisen (*Bouchardat*, l. c.).

Das am höchsten nach links drehende **l-Camphen** ist das schon zitierte, feste l-Camphen von *Bouchardat* und *Lafont* (s. a. C. r. 104, 694), dessen Sdp. 158—161°, dessen $(\alpha)_D = - 80°37'$ betrug. Das Acetat dieses l-Camphens, $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$, ist flüssig, siedet bei 35 mm zwischen 123—127°, $d_0 = 1 \cdot 002$, $(\alpha)_D = + 19°45'$ (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 149), das Formiat, $C_{10}H_{16} \cdot HCOOH$, siedet bei 40 mm um 125°, $d_0 = 1 \cdot 0276$, $(\alpha)_D = + 10 \cdot 3°$ (*Lafont*, l. c. 172). Von den flüssigen l-Camphenen besitzt das aus Citronellöl isolierte: Sdp. 160°; $d_{15} = 0 \cdot 864$, $(\alpha)_D = - 67°$, das aus Kessoöl gewonnene: Sdp. 159—161°; $d_{15} = 0 \cdot 871$, $(\alpha)_D = - 70 \cdot 4°$ (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 17, 19).

i-Camphen entsteht auch bei der Behandlung des l-Pinens mit Schwefelsäure. Acetat, $C_{10}H_{16} \cdot C_2H_4O_2$: Sdp. 215°, $d_0 = 0 \cdot 977$ (*Bouchardat* und *Lafont*, A. ch. [6] 9, 509).

Formiat, $C_{10}H_{16} \cdot HCOOH$: Sdp. 220°, $d_0 = 1 \cdot 0206$ (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 168).

S. 331. Konstitution der Camphensäure: *Collie* (B. XXV, 1117).

$$\text{Hydrocamphen, } C_{10}H_{18} = \begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CH_2 \\ \;|\quad\;\; | \qquad\qquad | \\ H_2C—C(C_3H_7)—CH_2 \end{array}$$

(*G. Wagner*, J. r. G. XXIV, 251).

Isomer mit Hydropinen (s. d.). Stereochemische Formeln dieser beiden Kohlenwasserstoffe: *Bouveault* (Bl. [3] XI, 139 ff.). Hydrocamphen entsteht aus dem Chlorhydrat des Terebentens bei der Einwirkung von Natrium (*Montgolfier*, C. r. 87, 340; *Letts*, B. XII,

135; *Bouveault*, C. r. 116, 1070), oder aus Borneolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$ und Natrium (*Kachler* und *Spitzer*, B. XIII, 616).

Fp. 140° (*Kachler* und *Spitzer*); Fp. 152°, Sdp. 157—158° (*Bouveault*, l. c.)

i-Camphenaldehyd, $C_{10}H_{14}O$:

Entsteht aus i-Camphen (Sdp. 156° und Fp. 45°) und Chromylchlorid (*Etard*, C. r. 116, 434).

Campherartig, fest; Fp. ca. 67°, Sdp. ca. 220°. Oxydiert sich schon an der Luft zu einer Säure: $C_{10}H_{14}O_2$, die *Etard* **Camphensäure** nennt (cf. die Camphensäure von *Marsh* und *Gardner*); ihre

Konstitution: $CH_3—C_6H_6—CH\begin{matrix}/CH_3\\ \backslash COOH\end{matrix}$;

darnach ist die Säure eine Hydroparamethylhydratropasäure:

Fp. 65°; Sdp. 263—264° (C. r. 116, 435).

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf l-Camphen ((α)D = — 60°) erhielten *Marsh* und *Gardner* (Chem. News, 67, 297; Soc. 65, 36)

2 isomere **Camphenphosphonsäuren**, $C_{10}H_{15}PO_3H_2$:

α-Camphenphosphonsäure, 2 $C_{10}H_{15}PO_3H_2 + H_2O$ (aus verd. Alkohol); einbasisch, unlöslich in Aether; auf 100° erhitzt, verliert sie 2 Mol. Wasser und geht über in das bei 184° schmelzende Anhydrid. Für die Säure in alkolischer Lösung: (α)D = — 119°.

β-Camphenphosphonsäure, $C_{10}H_{15}PO_3H_2$ (aus verdünntem Alkohol); leicht löslich in Aether, Fp. 170°. Einbasisch. (α)D = — 71°.

Ausserdem erhielten dieselben Forscher (l. c. p. 298) bei längerer Einwirkung von PCl_5 auf Camphen durch Hydrolyse neben einer isomeren Säure die

Chlorcamphenphosphonsäure, $C_{10}H_{14}ClPO_3H_2$ (aus Benzol):

Fp. 178°.

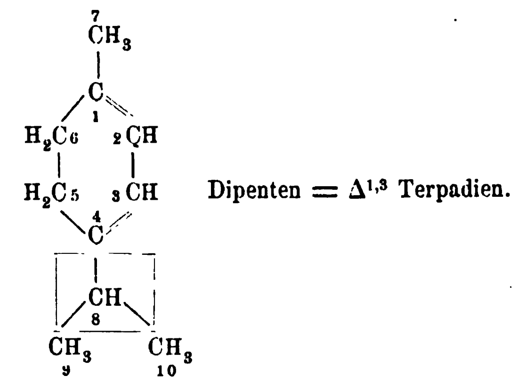
Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Rechts-Camphen entstehen inaktive Camphenphosphonsäuren (Soc. 65, 41). —

S. 332. Konstitution des Limonens (Dipentens).

Ueber die möglichen Limonenformeln: *Reychler* (Bl. [3] VII, 38).

Wallach (B. XXVI, 3076) hält noch bis zuletzt seine Formel III aufrecht. Auch *G. Wagner* (vergl. Tagebuch des IX. Kongresses russ. Naturforscher zu Moskau, Sitzung vom 7./19. und 9./21. Januar 1894) nimmt auf Grund seiner Oxydationsresultate des Limonens (es entstand unter anderen Produkten Terebinsäure) die Formel III als unzweifelhaft zutreffend für Limonen und Dipenten an, für den Fall, dass das Limonen nicht ein Gemisch mit dem Isomeren von der Formel I bildet, — wird letztere Möglichkeit zugelassen, so erklärt sich leicht die Existenz zweier, strukturisomerer Terpineole (das flüssige Terpineol besteht nach *v. Baeyer* aus solchen), sowie zweier Terpine, die ebenfalls von *A. v. Baeyer* als cis- und trans-Form entdeckt, bezw. unterschieden sind.

In jüngster Zeit hat nun *A. v. Baeyer* seine Studien auch der Frage nach der Konstitution des Dipentens (Limonens) zugewandt (B. XXVII, 439, 450) und für dasselbe die folgende Formel aufgestellt:



Nach diesen Untersuchungen «enthält also das Dipenten keinen asymmetrischen Kohlenstoff nach der Definition von *Le Bel* und *van't Hoff*, und ist doch die racemische Verbindung zweier enantiomorpher Substanzen». «Die optische Aktivität des Limonens beruht auf einer Asymmetrie des Moleküls, welche nicht an das Vorkommen eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Sinne der *Le Bel'* und *van't Hoff*'schen Lehre gebunden ist». (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 454.)

S. 336. l-Limonen. Für ein aus Pinus picea gewonnenes l-Limonen fanden *Tilden* und *Williamson* (Soc. 63, 293): Sdp. 175—176°, $d_{12 \cdot 5} = 0 \cdot 886$. $(\alpha)_D = -106°$.

Oxydation dieses l-Limonens: *Tilden* und *Williamson* (Soc. 63, 293).

S. 338. Z. 8 v. o. (zugl. zu *S. 335*, Z. 2 v. u.):

Carvoxim, syn. Nitrosolimonen, wird am besten (aus Carvol) nach *Wallach* (A. 277, 133; cf. 275, 118) gewonnen. Es kommt in zwei (stereoisomeren) Formen vor:

a) die altbekannte feste Form [Fp. 72°: *Goldschmidt*, *Wallach* (A. 246, 227; 275, 117), Fp. 74°: *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 813)],

b) eine flüssige Modifikation (*Goldschmidt*, *Wallach*, B. XXVI, 2087).

Beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure giebt Carvoxim Carvacrylamin (*Wallach*, A. 275, 118).

Ein mit dem Carvoxim isomeres Oxim $C_{10}H_{14}NOH$ erhielt *Wallach* (A. 277, 150) aus dem Pinylamin; es ist vom Carvoxim vollkommen verschieden, Fp. 98°; vergl. auch das isomere Eucarvoxim vom Fp. 106° (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 813; s. Nachtrag zu Carvol).

Z. 15 v. o.:

Hydrobromcarvoxim, bereitet durch Einleiten von Bromwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von Carvoxim, oder durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Hydrobromcarvol, besitzt nach *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 811) nicht den Schmelzpunkt 116° (*Goldschmidt* und *Kisser*, l. c.), sondern 136°.

Z. 17 v. o.: Isocarvoxim.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Aether gab für Isocarvoxim (Fp. 143—144°) die Formel $C_{10}H_{15}NO$; dasselbe ist optisch inaktiv; durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäure entsteht Carvacrylamin (*Goldschmidt*, B. XXVI, 2086), — daneben tritt noch ein isomerer Körper auf, welcher schon früher bei der Behandlung des Isocarvoxims mit verdünnter Schwefelsäure beobachtet wurde (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2076) nämlich:

Carvolin, $C_{10}H_{15}NO$:

Fp. 94°; ist kein Carvoxim, sondern ein basisches Isomeres (B. XXVI, 2086).

Carvylamin: $C_{10}H_{15}NH_2$. Neueren Forschungen zufolge ist die von *Goldschmidt* und *Kisser* (B. XX, 486; XIX, 3232) bei der Reduktion des Carvoxims in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure erhaltene Base thatsächlich $C_{10}H_{15}NH_2$ und nicht, wie

Wallach (A. 275, 119) annimmt: $C_{10}H_{17}NH_2$ (*Goldschmidt*, B. XXVI, 2084); bequemer gewinnt man die Base $C_{10}H_{15}NH_2$ durch Reduktion der alkoholischen Lösung des Carvoxims mit Zinkstaub und Essigsäure (*Goldschmidt*, l. c.). Die so gewonnene Base besteht aus zwei geometrisch isomeren Carvylaminen vom Sdp. 98—99° bei 10 mm (B. XXVI, 2085), deren Derivate aber verschieden sind und zwar:

1) α-Carvylamin: Benzoylprodukt $C_{10}H_{15}N\langle^{H}_{OCC_6H_5}$, Fp. 168—169°;

α-Carvylphenylharnstoff $CO\langle^{NHC_6H_5}_{NHC_{10}H_{15}}$, Fp. 187—191°.

2) β-Carvylamin: Benzoylprodukt $C_{10}H_{15}NH(OCC_6H_5)$, Fp. 103°;

β-Carvylphenylharnstoff, Fp. 138°.

S. 339. Z. 6 v. o.:

Die Synthese des Dipentens aus einem ungesättigten Fettkohlenwasserstoff C_5H_8, dem Isopren, ist von *Bouchardat* (1875: C. r. 80, 1446; 87, 654), *Tilden* (1882: Ch. N. 46, 120; Soc. 45, 410), *Wallach* (1885: A. 227, 295) durchgeführt worden (vergl. auch *Bertrand*, Bl. [3] IX, 437, Fussnote); ferner zeigten *Bertram* und *Walbaum* (1892: J. pr. [2] 45, 601 f.), dass das aliphatische Linalool (s. d.) unter Wasserverlust und Ringschliessung in Dipenten (und Terpinen) übergeht, das gleiche bewies *Barbier* (1893: Bl. [3] IX, 915) für das aliphatische Coriandrol (cf. auch Bl. [3] IX, 806).

Z. 20 v. o.:

Der Siedepunkt des Dipentens ist nach andern Angaben: 174·5° bei 731 mm *Hell* und *Stürcke*, B. XVII, 1972); das aus Dipentendichlorhydrat regenerierte reinste Dipenten siedet bei 178°, $d_{20} = 0·845$, $n_D = 1·47644$ (*Wallach*, A. 245, 197). Andere Dichteangaben: B. XVII, 1972; A. 225, 298.

Z. 22 v. o.:

Krystallform des Dipententetrabromids: A. 227, 279; B. XXVII, 440.

Cis-trans-Isomerie der Dipentenderivate
(*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2863):

Als Cis-Form wird die leichter lösliche und niedriger schmelzende Form bezeichnet. Die Bildung der Trans-Modifikationen findet immer statt, wenn man in der Wärme operiert, indem dieselben offenbar einem Zustande grösserer Stabilität entsprechen. In der Kälte entstehen je nach dem Ausgangspunkt entweder Cis- oder Trans-Formen oder beide zugleich. Folgende Tabelle giebt eine Vorstellung von der grossen Verschiedenheit im Verhalten der einzelnen Verbindungen beim Operieren mit Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte:

Ausgangsmaterial:		Cis-Dihydromid:	Trans-Dihydrobromid:
1) (Trans-)Terpin	+ HBr	—	fast ausschliesslich
2) Terpineol kryst.	+ HBr	—	fast ausschliesslich
3) (Cis-)Terpinhydrat	+ HBr	—	fast ausschliesslich
4) (Cis-)Terpin	+ HBr	wenig	viel
5) Limonen	+ HBr	wenig	viel
6) (Cis-)Terpin	+ PBr_3	etwa die Hälfte	etwa die Hälfte
7) Cineol	+ HBr	grösstenteils	wenig

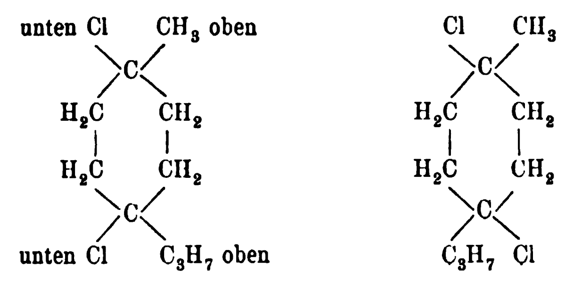
(*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2862.)

Dihydrochloride des Dipentens, $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HCl$:

I. Cis-Form: Fp. ca. 25° (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2863; vergl. auch *Wallach*, A. 239, 26 und B. XXVI, 3075).

II. Trans-Form: Fp. 50° (s. p. 339).

Formeln der beiden Modifikationen (B. XXVI, 2862):



I. Cis-Dihydrochlorid. II. Trans-Dihydrochlorid.

Dihydrobromide des Dipentens, $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HBr$:

I. Cis-Form: Fp. ca. 39° (*v. Baeyer*, B. XXVI, 2863, 2864; cf. *Oppenheim*, A. 129, 152, giebt Fp. 32°) krystallisiert in spitzigen

Blättern, stellt im trockenen Zustande ein Pulver von mattem Glanz dar. Beim Erhitzen mit Anilin liefert es, ebenso wie die Trans-Form, gewöhnliches Dipenten; bei der Umwandlung in Terpin regeneriert die neue Cis-Form das alte Terpinhydrat (Fp. 117 · 5°, s. d.) B. XXVI, 2865).

II. Trans-Form: Fp. 64° (*Wallach*, A. 239, 10, 12); krystallisiert in rhombischen Tafeln mit Atlasglanz; liefert beim Erhitzen mit Anilin gewöhnliches Dipenten (*Wallach*); bei der Umwandlung in Terpin erhält man aus der alten bekannten Trans-Form ein neues Cis-Terpin (s. d.) (*v. Baeyer*, B. XXVI, 2865 f.). Bei der Bromierung in Eisessig liefert dieses Dihydrobromid: Dipententribromid, $C_{10}H_{17}Br_3$, Fp. 110° (*Wallach*, A. 264, 27).

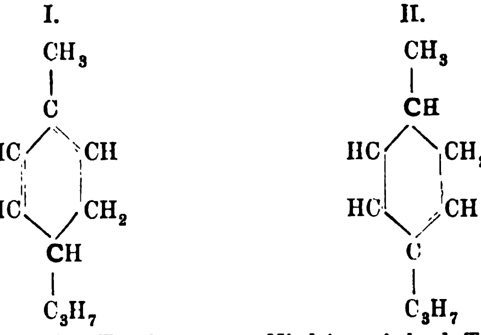
Dihydrojodide des Dipentens, $C_{10}H_{16} \cdot 2\,HJ$:

Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass die beiden (p. 339) beschriebenen Dihydrojodide, die in Krystallform und Schmelzpunkt unterschieden sind, den beiden Modifikationen der Dipentenderivate entsprechen (cf. *Wallach*, B. XXVI, 3073 ; cf. auch A. 239, 15; 252, 128).

Ueber Oxydation des Dipentens: *Tilden* und *Williamson* (Soc. 63, 294). Ueber die vom Dipenten-Dihydrochlorid derivierenden Kohlenwasserstoffe (Dipenten, Cymol, Terpinen, Terpinolen): *Tilden* und *Williamson*, l. c.

Konstitution des Dipententetrabromids: *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 439, 450).

S. 343. Weitere mögliche Konstitutionsformeln des i-Terpinens: *Wallach* (B. XXIV, 3989; A. 277, 146). *Bouveault* (Bl. [3] VII, 536). *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 453) nimmt zwei Terpinene von folgender Konstitution an:



I. Höher siedendes Terpinen oder $\Delta^{1,5}$ — Terpadien.

II. Niedriger siedend. Terpinen (aus Terpentinöl, bezw. Methylisopropylchinit?) oder $\Delta^{3,5}$ — Terpadien.

Vergl. auch das synthet. Terpadien aus Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureäther (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 233).

S. 344. Z. 6 v. o.:

Terpinen entsteht aus dem aliphatischen Campher Linalool durch Wasserabspaltung unter Ringschliessung (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 601 f.). Ferner tritt es als Spaltungsprodukt des Dihydrocarvylamins und des Dihydrocarveols auf (*Wallach*, B. XXIV, 3987, 3991).

Z. 8 v. o.:

Sdp. eines reineren i-Terpinens: 178—180°, d = 0·847, n_D = 1·48548 (*Wallach*, B. XXIV, 3991). Behufs Entfernung des Terpinens aus einem Gemisch von Terpenen eignet sich das *Beckmann*'sche Chromsäuregemisch, wodurch Terpinen schon in der Kälte vollständig zerstört wird, während Pinen, Limonen, Camphen, Terpinolen, Cineol und Pinol davon unangegriffen bleiben (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 815 f.).

Ueber sog. **Terpilen** $C_{10}H_{16}$, das vermutlich unreines Terpinen oder Dipenten (Limonen) ist, vergl. *Lafont* und *Bouchardat* (C. r. 102, 51): Bei der Behandlung von Terpentinöl mit Eisessig-Chromsäure wurde ein l-Terpilen isoliert vom Sdp. 174—178°, d_0 = 0·8672. $(\alpha)_D$ = — 56"; dasselbe scheint auch bei der Einwirkung von Eisessig auf l-Terpentinöl zu entstehen (C. r. 102, 320; A. ch. [6] 9, 522) und zwar ist Sdp. ca. 175°, d_0 = 0·861, $(\alpha)_D$ = — 62·25°.

Ein schwach linksdrehendes Terpilen vom Sdp. 175—180° entstand auch bei der Einwirkung von Benzoësäure auf Terpentinöl (C. r. 113, 552); — als i-Terpilen vom Sdp. 175—178° wird Kautschin betrachtet (C. r. 102, 1555); auch bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Terpentinöl entsteht ein i-Terpilen vom Sdp. 175°, daneben tritt i-Diterpilen $C_{20}H_{32}$ auf (*Bouchardat* und *Oliviero*, Bl. [3] IX, 366). S. auch die älteren Angaben über Terpilen von *Armstrong* und *Tilden* (B. XII, 1752): dazu *Wallach* (A. 239, 34, Anmerkung; s. a. A. 252, 134, Anmerkung).

i-Terpinolen: *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 449) nimmt für i-Terpinolen als sicher nachgewiesen die folgende Formel an:

```
         CH3
         |
         C
       /   \\
   H2C      CH
    |        |
   H2C      CH2
       \   /
         C
         ||
         C
       /   \
    CH3     CH3
```

S. 345. Für das aus festem Terpineol durch Einbringen in kochende Oxalsäurelösung gewonnene i-Terpinolen fand *A. v. Baeyer* (l. c.) den Sdp. 183—185° (korr.) an der Luft, oder 75° bei 14 mm. Wird dasselbe in alkoholisch-ätherischer Lösung mit 2 At. Brom versetzt, so entsteht das feste, in schönen Prismen krystallisierende Terpinolendibromid, $C_{10}H_{16}Br_2$ (Konstitution: *v. Baeyer*, B. XXVII, 450):

Fp. 69—70°; dieses Dibromid liefert mit Eisessigbromwasserstoff *Wallach*'s Dipententribromid (Fp. 110)°, welches bei der Behandlung mit Eisessig und Zinkstaub übergeht in Terpineolacetat ($\Delta^{4(8)}$ — Terpen-1-ol-acetat); bei weiterer Bromierung wandelt sich das Dibromid um in das *Wallach*'sche Terpinolentetrabromid, Fp. 117° (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 447).

S. 346. Z. 4 v. u. lies:
«aus dem l-Menthol» statt «aus dem d-Menthol».

S. 347. Für ein aus Menthol durch Erhitzen mit $KHSO_4$ erhaltenes Menthen fanden *Sieker* und *Kremers* (A. 14, 291): Sdp. 167—168°, $d_{20} = 0 \cdot 814$; $(\alpha)_D = + 26 \cdot 40°$.

Besitzt einen eigenen, vom Menthol verschiedenen Geruch; mit Aethylnitrit in Eisessiglösung zusammengebracht, giebt dieses d-Menthen ein

-Nitrosochlorid, $C_{10}H_{18}NOCl$: Fp. 113° ohne Zersetzung (l. c. p. 292).

Oxydationsprodukte des Menthens: 1) Ketonalkokol $C_{10}H_{18}O_2$, Sdp. 103·5—107° bei 13 mm, 2) Glycol $C_{10}H_{20}O_2$, Sdp. 129·5—131° bei 13 mm (*G. Wagner*, Kongress in Moskau, 1894). —

Ueber das Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$: vgl. Nachtrag zu Menthol.

S. 349. Z. 7 v. u. einzufügen:

Wallach (A. 276, 296).

Vergl. auch die Mentholformel von *Hlasiwetz* (B. III, 544, 1870).

S. 350. Z. 2 v. o. lies:

«Mentholnatrium» statt «Metholnatrium».

Z. 3 v. o.:

Das amerikanische Menthol unterscheidet sich äusserlich vom japanesischen dadurch, dass dieses in kleinen Prismen, jenes in langen Nadeln krystallisiert (*Long*, Zb. 1892, II, 525).

Für die Krystalle fand *Long* (l. c.): $d_{20/4} = 0 \cdot 890$, Fp. $= 42 \cdot 3^0$, Sdp. $212 \cdot 5^0$ (korr.) bei 742 mm; für das geschmolzene Menthol: $d_{\frac{44 \cdot 6}{4}} = 0 \cdot 8810$, und bei 46^0 $(\alpha)_D = -49 \cdot 86^0$.

In alkoholischer Lösung ist bei 20^0: $(\alpha)_D = 48 \cdot 247 + 0 \cdot 011108 q + 0 \cdot 00001870 q^2$;

„ Benzollösung „ „ „ $(\alpha)_D = 49 \cdot 495 + 0 \cdot 025634 q + 0 \cdot 00008403 q^2$;

„ Eisessiglösung „ „ „ $(\alpha)_D = 47 \cdot 711 + 0 \cdot 006386 q + 0 \cdot 00007142 q^2$

(*Long*, l. c.).

Z. 8 v. o. einzuschalten:

«Daneben entsteht noch Oxymenthylsäure $C_{10}H_{18}O_3$ vom Sdp. 173—175° bei 15 mm (*Arth*, l. c., p. 440).»

Menthylchlorid: Bei dem durch Salzsäureabspaltung sich vollziehenden Uebergang in Menthen verbleibt als unangegriffener Anteil ein

l-Menthylchlorid, Sdp. 209—210°; $(\alpha)_D = \div 33^0$ (*Berkenheim*, B. XXV, 690).

Das inaktive Menthylchlorid scheint auch durch direkte Chlorierung aus Menthonaphten (s. u.) zu entstehen, das hierbei erhaltene Chlorid $C_{10}H_{19}Cl$ hat den Sdp. 208—210°, $d_{0/0} = 0 \cdot 9553$ und ist inaktiv (*Berkenheim*, B. XXV, 689). Das eben erwähnte

Menthonaphten, $C_{10}H_{20}$,

bildet sich aus l-Menthol 1) bei der Behandlung mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (*Berkenheim*, B. XXV, 688), sowie 2) bei der Einwirkung von Schwefelsäure in der Kälte (*Tolotschko*, J. r. G. XXIV, 249).

Sdp. 169—170 · 5°; $d_{0/0} = 0 \cdot 8067$, $d_{15/15} = 0 \cdot 796$. Inaktiv (*B.*).
Sdp. 168—169° bei 760 mm; $d_{0/0} = 0 \cdot 8066$. (*T.*)

S. 352. Für Menthon nimmt *Wallach* (A. 276, 296) ebenfalls die Formel Ia an.

l-Menthon, $C_{10}H_{18}O$:

t = 24°, d = 0·8934, (α)D = — 27·67° (*Binz*, Ph. Ch. XII, 727).

l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}$·NOH hat nach *Wallach* (A. 277, 157) den Fp. 59°, Sdp. 250—251°.

Iso-l-Menthonoxim, $C_{10}H_{18}$NOH:

Entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das l-Menthonoxim (Fp. 59°) in Chloroformlösung (*Wallach*, A. 277, 156), am bequemsten beim Lösen des l-Menthonoxims in mit Eis gekühlter konzentrierter Schwefelsäure. *Wallach* (A. 278, 304).

Fp. 119—120°, Sdp. 295° (A. 277, 157). Linksdrehend:

Alkohol, p = 24, d = 0·827; (α)D = — 52·25° (*Binz*, A. 277, 157).
t = 21°.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren bleibt es unverändert, mit Salzsäure liefert es

Iso-l-Menthonoxim-Chlorhydrat, $C_{10}H_{18}$NOH·HCl:

Fp. 91—93° (A. 277, 157).

In C_6H_6 gelöst, giebt das Iso-l-Menthonoxim dieselbe Gefrierpunktserniedrigung wie Menthonoxim (*Wallach*, A. 278, 305).

Wird das Iso-l-Menthonoxim in Chloroform mit 1 Mol. PCl_5 versetzt, nach erfolgter Umsetzung bei vermindertem Druck von Chloroform und Phosphoroxychlorid befreit und der Rückstand weiter auf 100° erwärmt, so resultiert eine neue zweisäurige Base $C_{20}H_{35}ClN_2$: Fp. 59—60°, die gut krystallisierende Salze $C_{20}H_{35}ClN_2$·2 HCl und $C_{20}H_{35}ClN_2$·2 JH, sowie schwer lösliche Nitrate und Nitrite liefert (*Wallach*, A. 278, 306 f.); die Base ist stark linksdrehend:

Alkohol, p = 2·17, d = 0·7975
t = 20°. (α)D = — 186·35° (A. 278, 306).

l-Menthonoxim (Fp. 59°) liefert bei andauerndem Kochen unter Wasserabspaltung (*Wallach*, A. 278, 310) oder bei der Behandlung mit Phosphorpentoxyd (*Wallach*, A. 277, 158) ein

Menthonitril, C_9H_{17}·CN:

Dasselbe entsteht auch aus Iso-l-Menthonoxim (Fp. 119—120°) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachheriger Salzsäureabspaltung (*Wallach*, A. 278, 309). Sdp. 225—226°; d_{20} = 0·8365, nD = 1·44506, bezw. d_{20} = 0·8355 und nD = 1·44406; linksdrehend (*Wallach*, A. 278, 310). Beim Kochen dieses Menthonitrils

mit Natriumalkoholat entsteht ein mit Menthoxim isomeres Säureamid $C_9H_{17}CONH_2$, Fp. 105—106°, das auch aus Menthonoxim beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250° sich zu bilden scheint (*Wallach*, A. 278, 312). Wird dieses Amid mit alkoholischem Kali erwärmt, so erhält man die zugehörige Säure $C_9H_{17}COOH$ als eine Flüssigkeit (*Wallach*, ib.).

Bei der Reduktion des Menthonitrils in alkoholischer Lösung mit Natrium erhält man zwei Basen, die in Form ihrer Oxalate trennbar sind (*Wallach*, A. 277, 159; 278, 312):

a) Menthonylamin oder aliphatisches Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$:

Sdp. 207—208°; $d_{20} = 0 \cdot 8075$, $n_D = 1 \cdot 45$; sehr schwach rechtsdrehend (A. 278, 313). Ihr saures Oxalat ist schwer löslich. Chlorhydrat und Chlorplatinat sind krystallinisch; das Oxamid $(CO \cdot C_{10}H_{19}NH)_2$ schmilzt bei 82—83° (A. 278, 314). Die zweite neben dem Menthonylamin entstehende basische Verbindung

b) Base $C_{10}H_{23}NH_2$ ist flüssig, Sdp. 252—255°, giebt leicht lösliche Salze (A. 278, 315).

Aus Menthonylaminoxalat entsteht durch Natriumnitrit ein mit Menthol isomerer Alkohol $C_{10}H_{19}OH$: Sdp. 95—105° bei 7 mm; $d_{20} = 0 \cdot 8315$, $n_D = 1 \cdot 44809$, $(\alpha)_D = + 2 \cdot 008°$. Zeigt alle Eigenschaften eines Fettalkohols und ähnelt dem Linalool, dessen Geruch er besitzt (*Wallach*, A. 278, 316). Bei der Darstellung des Alkohols tritt ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ auf, dessen Sdp. 153—156° $d_{15} = 0 \cdot 7545$, $n_D = 1 \cdot 4345$; derselbe ist ein dem Menthen isomerer Fettkohlenwasserstoff (A. 278, 317).

Der obige Alkohol liefert bei der Oxydation mit Chromsäure einen öligen Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ von intensivem Apfelsinengeruch.

Die eben zitierten Verbindungen zeigen die allergrösste Aehnlichkeit mit dem *Semmler*'schen Citronellal $C_{10}H_{18}O$, bezw. dessen Derivaten, trotz alledem sind sie jedoch nicht identisch mit denselben (*Wallach*, A. 278, 321).

Als wahrscheinlichste Konstitutionsformeln des zitierten Alkohols und Aldehyds betrachtet *Wallach* (A. 278, 320 ff.) die folgenden:

$$(CH_3)_2CH—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CH_2OH \quad \text{und}$$

$$(CH_3)_2—CH—CH_2—CH{=}CH—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_2—CHO.$$

Ueber den Mechanismus der Aufspaltung der Menthon-Molekel: *Wallach* (A. 278, 320—324). —

Wird Menthon ((α)D = + 6·5") mit Phosphorpentachlorid behandelt, so entsteht das Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$:

Sdp. 205—208°; $d_{15/15}$ = 0·970. (α)D = ca. + 62°; daneben tritt noch ein Dichlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$ auf:

Sdp. 150—155° bei 60 mm; $d_{0/0}$ = 1·0824 (*Berkenheim*, B. XXV, 694).

S. 353. Z. 14 v. u.:

Menthylamine: Nachdem zuerst *Andres* und *Andreeff*, sowie *Negowcroff* (J. r. G. XXIII, 26, 38, 443; B. XXV, 619) das Rechts- und Links-Menthylamin durch Reduktion der entsprechenden Menthonoxime gewonnen, hat *Wallach* diese Amine in reiner Form genau studiert:

das Links-Menthylamin wurde dargestellt durch direkte Reduktion des Links-Menthonoxims in absolutem Alkohol mittels Natrium (*Wallach* und *Kuthe*, B. XXV, 3313; A. 276, 300), — vielleicht ist es identisch mit der aus dem festen *Wallach*'schen Pulegonoxim durch Reduktion entstandenen isomeren Base (A. 277, 161); — das Rechts-Menthylamin dagegen wurde aus Links-Menthon durch Umsetzung mit Ammoniumformiat erhalten (*Wallach*, B. XXIV, 3992. XXV, 3313; A. 276, 306).

l-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$: Sdp. 205° (A. 276, 302):

Ohne Lösungsmittel: t = 7°, d = 0·860. (α)D = — 38·07°
Alkohol: c = 11·27. (α)D = — 31·90°
(*Binz*, Ph. Ch. XII, 728).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$: Fp. oberhalb 280° (A. 276, 302).

Wasser: p = 2·99, d = 1·001. t = 19°. (α)D = — 35·66°, (M)D = — 68·05° (*Binz*, l. c.).

Bromhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$: oberhalb 200° Bräunung (A. 276, 302):

Wasser: p = 2·9, d = 1·007. t = 12°. (α)D = — 29·32°, (M)D = — 69·04° (*Binz*, l. c.).

Jodhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot JH$: über 200° Zersetzung (Ph. Ch. XII, 728):

Wasser: p = 2·79, d = 1·009. t = 12°. (α)D = — 24·72°, (M)D = — 69·77° (*Binz*).

Die Salze des Links-Menthylamins sind in Aether nicht löslich, während die des d-Menthylamins sich darin lösen. Die Molekularrotation aller drei Halogenwasserstoff-Salze ist nahezu gleich: 68·05°—69·04°—69·77°, wie es nach der elektrolyt. Dissoziationstheorie auch zu erwarten war,

l-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COH$: Fp. 102—103° (A. 276, 303):

Chloroform: p = 5·25, d = 1·457. (α)D = — 83·78° (*Binz*, t = 6°. Ph. ch. XXII, 729).

l-Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$: Fp. 145° (A. 276, 304):

Chloroform: p = 5·34, d = 1·4515. (α)D = — 81·90° (*Binz*, l. c.). t = 10°.

l-Propionylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_2H_5$: Fp. 89° (A. 276, 304):

Chloroform: p = 5·09, d = 1·462. (α)D = — 76·53° (*Binz*, l. c.). t = 5°.

l-Butyrylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_3H_7$: Fp. 80° (A. 276, 304):

Chloroform: p = 4·47, d = 1·464. (α)D = — 72·10° (*Binz*, l. c.). t = 4°.

Sämmtliche vier acidoxylierten Basen wurden ausserdem noch in verschiedenen Lösungsmitteln (Essigäther, Methyl- und Aethylalkohol, Chloroform), sowie bei verschiedenen Konzentrationen untersucht: dabei ergab sich, «dass die Rotationen von den Konzentrationsschwankungen in hohem Grade unabhängig sind; die Lösungsmittel dagegen wirken verschieden, aber nicht ohne eine gewisse Regelmässigkeit», — es ist die spezifische Drehung in Essigäther ausnahmslos geringer als in Chloroform; in Chloroform, Methyl- und Aethylalkohol dagegen zeigt sich meist dieselbe Stärke der Rotation (*Binz*, Ph. Ch. XII, 735).

Weitere Derivate des l-Menthylamins: *Wallach* und *Kuthe* (A. 276, 305).

d-Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$:

«Das freie Rechts-Menthylamin war vom l-Menthylamin weder durch den Siedepunkt, noch durch sonstige Eigenschaften zu unterscheiden. Um so verschiedener verhalten sich die nun zu beschreibenden Derivate, welche sich namentlich meistens durch grössere Schwerlöslichkeit und

höheren Schmelzpunkt von den l-Verbindungen unterscheiden« (*Wallach* und *Kuthe*, A. 276, 308).

Ohne Lösungsmittel: $t = 6^0$, $d = 0 \cdot 866$. $(\alpha)_D = + 14 \cdot 71^0$
Alkohol: $c = 12 \cdot 70$. $(\alpha)_D = + 8 \cdot 22^0$.
(*Binz*, Ph. Ch. XII, 728).

d-Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$: Fp. 189⁰ (A. 276, 309):

Wasser: $p = 2 \cdot 77$, $d = 1 \cdot 0022$. $t = 15^0$. $(\alpha)_D = + 17 \cdot 24^0$, $(M)_D = + 32 \cdot 94^0$ *Binz*.

Bromhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HBr$: Fp. 225⁰ (A. 276, 309):

Wasser: $p = 1 \cdot 30$, $d = 1 \cdot 003$. $t = 14^0$. $(\alpha)_D = + 13 \cdot 83^0$, $(M)_D = + 32 \cdot 56^0$ *Binz*.

Jodhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HJ$: Fp. 270⁰ (A. 276, 309):

Wasser: $p = 2 \cdot 75$, $d = 1 \cdot 009$. $t = 14 \cdot 5^0$. $(\alpha)_D = + 11 \cdot 79^0$, $(M)_D = + 33 \cdot 28^0$ *Binz*.

Diese drei Salze sind auch in Aether löslich: Die ätherischen Lösungen zeigen bei gleicher Konzentration kaum halb so grosse Rotation wie die wässrigen (*Binz*, Ph. Ch. XII, 728).

d-Formylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COH$: Fp. 117 · 5⁰ (A. 276, 309):

Chloroform: $p = 5 \cdot 39$, $d = 1 \cdot 458$. $t = 4^0$. $(\alpha)_D = + 54 \cdot 11^0$ (*Binz*).

Acetylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$: Fp. 168—169⁰ (A. 276, 310):

Chloroform: $p = 4 \cdot 4$, $d = 1 \cdot 468$. $t = 5^0$. $(\alpha)_D = + 50 \cdot 57^0$ (*Binz*).

Propionylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_2H_5$: Fp. 151⁰ (A. 276, 310):

Chloroform: $p = 5 \cdot 51$, $d = 1 \cdot 453$. $t = 8^0$. $(\alpha)_D = + 45 \cdot 14^0$ (*Binz*).

Butyrylmenthylamin, $C_{10}H_{19}NH \cdot COC_3H_7$: Fp. 105—106⁰ (A. 276, 310):

Chloroform: $p = 4 \cdot 89$, $d = 1 \cdot 457$. $t = 6^0$. $(\alpha)_D = + 40 \cdot 59^0$ (*Binz*).

Beobachtungen in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen gaben dasselbe Bild, wie beim l-Menthylamin

zitiert wurde. In beiden Menthylaminderivaten lässt sich für CH_2 kein konstantes Inkrement für die Rotation erkennen.

Weitere Betrachtungen über die optischen Konstanten: *Binz* (Ph. Ch. XII, 734 ff.).

Weitere Derivate: *Wallach* und *Kuthe* (A. 276, 311 ff.).

Versuche, die d- und l-Menthylamine durch Kochen mit Salzsäure oder beim Erhitzen für sich auf 240—150° in einander umzuwandeln, blieben resultatlos (*Wallach* und *Kuthe*, A. 276, 312).

Es ist nicht möglich, die isomeren d- und l-Derivate durch Kombination zu neuen inaktiven Verbindungen zu vereinigen: die dabei entstandenen Produkte (Gemische) lassen sich durch Umkrystallisieren aus Lösungsmitteln trennen (*Wallach* und *Kuthe*, B. XXV, 3314).

Betrachtungen über die hier obwaltenden Isomerieverhältnisse: *Wallach* (A. 276, 296—300).

Eine mit dem Menthylamin isomere Base ist das

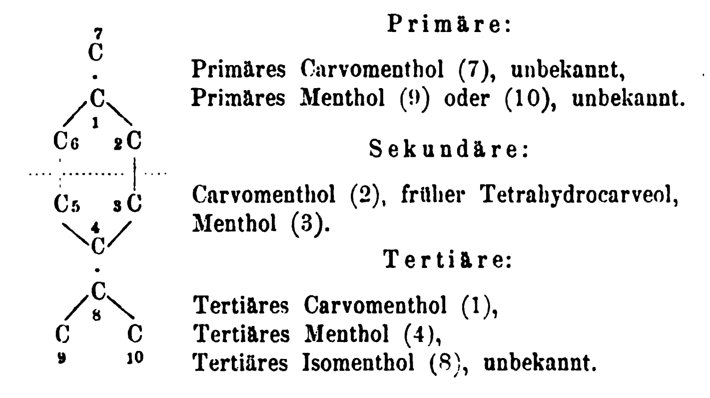
i-Amido-(2)-hexahydrocymol, $C_{10}H_{19}NH_2$,

welches *Wallach* (A. 277, 137) durch Reduktion des bei 105° schmelzenden Oxims des α-Ketohexahydrocymols $C_{10}H_{18}NOH$ (s. d.) erhielt.

Bei der Reduktion des aus l-Menthonoxim entstandenen Nitrils $C_{10}H_{17}N$ (s. o.) entsteht ebenfalls eine mit Menthylamin isomere Base, vermutlich ein aliphatisches Menthylamin vom Sdp. 207—208° (*Wallach*, A. 277, 159; 278, 312).

Neue, stellungsisomere Menthole:

Unter Zugrundelegung des Cymolskelettes lassen sich folgende sieben **Oxyhexahydrocymole** konstruieren, welche *A. v. Baeyer* alle «Menthole» nennt:



Primäre:

Primäres Carvomenthol (7), unbekannt,
Primäres Menthol (9) oder (10), unbekannt.

Sekundäre:

Carvomenthol (2), früher Tetrahydrocarveol,
Menthol (3).

Tertiäre:

Tertiäres Carvomenthol (1),
Tertiäres Menthol (4),
Tertiäres Isomenthol (8), unbekannt.

Die Nomenklatur beruht darauf, dass die oberhalb der punktierten Linie gelegene Hälfte als Carvolseite, die unterhalb als Mentholseite bezeichnet wird. (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2268.)

Von diesen sieben Alkoholen ist das Menthol schon abgehandelt worden. Drei andre «Menthole» sind inzwischen von *A. v. Baeyer* (bezw. *Wallach*) entdeckt worden.

Sekundäres **Carvomenthol, Tetrahydrocarveol,**

Oxy-(2)-hexahydro-p-Cymol, $C_{10}H_{19}OH$:

Entsteht durch Reduktion des Dihydrocarveolacetats und nachheriger Verseifung (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 822), oder durch Reduktion des bei 131—133° siedenden Dihydrocarvons oder Carveols $C_{10}H_{16}O$ (*Wallach*, A. 277, 130). Sdp. 218—220° (*Wallach*, A. 277, 130; vergl. *A. v. Baeyer*, B. XXVI, 823, 2559). $d_{22} = 0 \cdot 904$, nD $= 1 \cdot 4636$ (A. 277, 131). Bei sehr starker Abkühlung wird das dickflüssige Carvomenthol hart und spröde. Wird der neue Alkohol mit Kaliumbisulfit auf 200° erhitzt, so resultiert ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ vom Sdp. 175—176° (*Wallach*, A. 277, 132); beim Erhitzen des Tetrahydrocarveols mit gesättigter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade erhält man das entsprechende Bromid als ein dünnflüssiges Oel, das mit Chinolin erhitzt, den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{8}$,

Carvomenthen

genannt, liefert (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 824); dasselbe hat den Sdp. 175—176° korr.

Derselbe Kohlenwasserstoff (Carvomenthen) entsteht aus frisch bereitetem Limonendijodhydrat durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (*Baeyer*, B. XXVI, 825), sowie auf gleichem Wege aus Terpindijodid (Dipentendijodhydrat (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2564) neben Menthen, desgleichen liefert auch das tertiäre Carvomenthol dasselbe Carvomenthen (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2270).

Tetrahydrocarvon, Tetrahydrocarvol, $C_{10}H_{18}O$:

Entsteht aus dem obigen Tetrahydrocarveol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 822; *Wallach*, A. 277, 133).

Sdp. 220—221°; $d_{20} = 0 \cdot 904$, nD $= 1 \cdot 45539$ (*Wallach*, A. 277, 135).

Sdp. 222—223° korr. und bezogen auf den Sdp. 228° für Carvol (*A. v. Baeyer*, B. XXVI). Riecht schwach nach Kümmel. Naszierender Wasserstoff regeneriert leicht den Alkohol $C_{10}H_{19}OH$.

Inaktiv, sowie die nachstehenden Derivate (*Wallach*, A. 277, 135). Vielleicht sind die *v. Baeyer*'schen Produkte (wegen des als Ausgangsmaterial dienenden Rechts-Dihydrocarveols) aktive Isomere (*Wallach*, A. 277, 141).

Tetrahydrocarvoxim, $C_{10}H_{18}NOH$:

Bildet sich aus Tetrahydrocarvon und Hydroxylamin (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 823; *Wallach*, A. 277, 134).

Fp. 105° (*Wallach*), 99—101° (*A. v. Baeyer*, l. c.; cf. B. XXVI, 2559).

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich rückwärts das unveränderte Keton (*Wallach*, A. 277, 135); mit Phosphorsäureanhydrid geht es in ein Nitril über (*Wallach*, A. 277, 159).

Setzt man zu der Chloroformlösung des normalen Tetrahydrocarvoxims (Fp. 105°) eine Molekel Phosphorpentachlorid, so tritt Umlagerung in ein isomeres Oxim ein (*Wallach*, A. 277, 136):

α-Isoxim, $C_{10}H_{18}NOH$,

Fp. 51—52°; bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in Lösung, ohne das Keton zu regenerieren; wird dieses neue Oxim über seinen Schmelzpunkt, auf 100—110°, erhitzt, so lagert es sich in ein neues Oxim um:

β-Isoxim, $C_{10}H_{18}NOH$,

Fp. 104°. Dasselbe hat eine geringere Löslichkeit und ein viel grösseres Krystallisationsvermögen als die beiden vorbeschriebenen Oxime und ist beständig gegenüber heisser verdünnter Schwefelsäure (*Wallach*, A. 277, 137).

i-Tetrahydrocarvylamin, i-Amidohexahydrocymol, $C_{10}H_{19}NH_2$:

Das bei 105° schmelzende normale Oxim $C_{10}H_{18}NOH$ liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol diese neue, mit Menthylamin isomere Base (*Wallach*, A. 277, 138): Sdp. 211—212°; äusserlich von Menthylamin nicht zu unterscheiden. Derivate dieser Base:

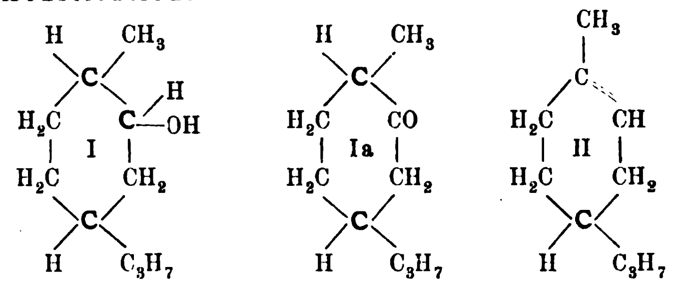
Chlorhydrat, $C_{10}H_{19}NH_2 \cdot HCl$: Unlöslich in Aether, Fp. 221—222°;

Formylverbindung, $C_{10}H_{19}NH \cdot COH$: Fp: 61—62°;

Acetylverbindung, $C_{10}H_{19}NH \cdot COCH_3$: Fp. 124—125°.

Weitere Derivate und Betrachtungen: *Wallach* (A. 277, 139 ff.).

Konstitution:



I: Tetrahydrocarveol: *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 824); *Wallach* (A. 277, 108).

Ia: Tetrahydrocarvon: *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 824); *Wallach* (A. 277, 106).

II: Carvomenthen: *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 825; 2269. Daselbst auch Verbildlichung des Mechanismus der durch Halogenwasserstoffaddition und nachherige Abspaltung sich vollziehenden Halogenwanderung). —

Tertiäre Menthole: Sie unterscheiden sich von den beiden vorbeschriebenen sekundären (Menthol und Carvomenthol) dadurch,

1) dass ein tertiäres Menthol durch Eisessig-Jodwasserstoff (-Bromwasserstoff) sofort in das Jodid (Bromid) verwandelt wird, welches auf Wasserzusatz sich als untersinkendes Oel abscheidet, — ein sekundäres bleibt unverändert und schwimmt auf dem Wasser: das sekundäre giebt mit der *Beckmann*'schen Mischung ein Keton, das tertiäre nicht;

2) das sekundäre und tertiäre Menthol liefert Menthen vom Sdp. 167·5°, das sekundäre und tertiäre Carvomenthol dagegen Carvomenthen vom Sdp. 174·5° (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2270).

Tertiäres Menthol, $C_{10}H_{19}OH$:

Menthen wird unter Eiskühlung mit einer Eisessiglösung von Jod- oder Bromwasserstoff im Ueberschuss behandelt; die gereinigte und getrocknete Halogenverbindung wird darauf in Eisessiglösung mit essigsaurem Silber umgesetzt: das entstandene Acetat, durch fraktionierte Destillation im Vacuum vom Menthen getrennt, liefert nach dem Verseifen den Alkohol:

Sdp. 97—101° bei 20 mm (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2270).

Dasselbe tertiäre Menthol entsteht aus dem Methyläther des krystallierten Terpineols durch Ueberführung in das Jodhydrat und Re-

duktion des letzteren mit Zinkstaub und Eisessig: der so erhaltene Mentholmethyläther gleicht dem Terpineolmethyläther völlig, riecht ebenfalls ganz schwach nach Cymol und besitzt den Sdp. ca. 210°, — beide Substanzen unterscheiden sich aber im Verhalten zu Kaliumpermanganat; der Aether wird durch Eisessig-Bromwasserstoff sofort in ein in Wasser untersinkendes Oel — Menthylbromid — verwandelt, aus welchem durch Destillation mit Chinolin Menthen (Sdp. 167·5°) regeneriert wurde (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2561).

Tertiäres Menthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$:

Das aus Menthen dargestellte tertiäre Bromid oder Jodid wird mit Silbercyanat umgesetzt und das entstandene Oel mit Aetzkali verseift (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2270). Das

Chlorhydrat dieser Base hat Fp. ca. 205°, ihr

Chloroplatinat zersetzt sich bei 235°, ihr in Blättern krystallisierender

Phenylsulfoharnstoff schmilzt bei 118—119°, die

Benzoylverbindung (Nadeln) schmilzt bei 154·5° (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2271.

Tertiäres **Carvomenthol**, $C_{10}H_{19}OH$:

Carvomenthen liefert bei der gleichen Behandlung, wie oben zur Darstellung des tertiären Menthols beschrieben, einen Alkohol von schwachem Geruch:

Sdp. 96—100° bei 17 mm, der sich ebenso wie Menthol verhält, aber bei der Destillation des Bromids mit Chinolin Carvomenthen vom Sdp. 174·5° liefert (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2270).

Tertiäres Carvomenthylamin, $C_{10}H_{19}NH_2$:

Carvomenthen lieferte unter den gleichen Umständen, wie beim tertiären Menthylamin dargelegt, eine Base, deren

Chlorhydrat beim Verdunsten des Aethers als allmählig krystallisierender Syrup verbleibt, das

Chloroplatinat bildet Warzen, der

Phenylsulfoharnstoff (Prismen) schmilzt bei 128°, die

Benzoylverbindung (grosse Nadeln) hat den Schmelzpunkt 110°.

(*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2271.)

Ueber ein flüssiges Isomeres des Menthols aus Terpinhydrat und Jodwasserstoff: *Berkenheim* (Inauguraldissert. Göttingen 1892, p. 18; B. XXV, 698): Sdp. 212—214·5°, $d_{0/0}$ = 0·9151, $d_{15/15}$ = 0·9063; inaktiv. —

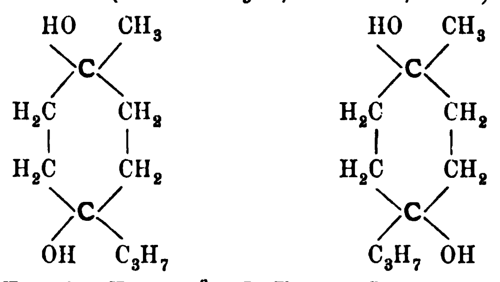
S. 354. Die Terpinformel I (im Text befindet sich ein irrtümlich gesetztes asymmetrisches C-atom) bezw. Ia wird auch von *Bouveault* Bl. [3] VII, 536), *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 2564), sowie *Bredt* (B. XXVI, 3057) angenommen. —

Für das bisher nur in einer Form bekannte Terpin hat neuerdings *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 2865 ff.) die Existenz der Cis-trans-Isomerie nachgewiesen:

I. Das von *A. v. Baeyer* entdeckte neue Cis-Dipentendihydrobromid (s. o.) vom Fp. 39° wird in Eisessiglösung und unter Eiskühlung allmählig mit einem Ueberschuss von Silberacetat versetzt, — beim Verseifen des entstandenen Acetylproduktes mit alkoholischem Kali scheidet sich das bekannte, alte Terpinhydrat vom Fp. 117·5° aus: Dasselbe entspricht somit der Cis-Form (B. XXVI, 2865).

II. Das alte, bei 64° schmelzende Trans-Dipentendihydrobromid lieferte bei der gleichen Behandlung mit Silberacetat ein neues Trans-Terpin: Fp. 156—158°, krystallisiert wasserfrei, Sdp. 263—265°. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verhält sich das neue Trans-Terpin genau wie das Cis-Terpin: hier wie dort entsteht Terpineol; mit Essigbromwasserstoff liefert das Trans-Terpin ausschliesslich das bei 64° schmelzende Trans-Dihydrobromid (*v. Baeyer*, B. XXVI, 2866).

Konstitution (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2867):



I: Cis-Terpin, Fp. 117°. II: Trans-Terpin, Fp. 156—158°.

Ueber den Mechanismus der geometrischen Umwandlung bei Einwirkung von Halogenwasserstoffsäure auf Terpin: *A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2866; vergl. *Wallach*, B. XXVI, 3072. —

Z. 21 v. u.:

Nach «Salpetersäure« ist einzuschalten: «sowie mit Essig- und Ameisensäure (Bl. [3] IX, 367)». —

S. 355. **A.** Das flüssige gewöhnliche Terpineol (*Schimmel & Co.*) besitzt nach *A. v. Baeyer*'s Untersuchungen (B. XXVI, 2564; XXVII, 446) die folgende Formel:

```
        CH3
        |
       ,C—OH
      /  \
   H2C    CH2
    |     |
   H2C    CH
      \  /
       C
       |
       CH
      / \
   CH3   CH3
```

B. Ein **festes** i-Terpineol (terpiléuol inactif) erhielten zuerst *Bouchardat* und *Lafont* (A. ch. [6] 9, 516; C. r. 102, 1555, 1886) bei der Einwirkung von Essigsäure auf Dipenten; der Körper schmolz bei 25° und hat bei 10 mm den Sdp. 114—118°. Dasselbe oder isomorphe feste, krystallinische i-Terpineol erhielten darauf *Bouchardat* und *Voiry* (C. r. 104, 997) bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpin scheinbar in reinerer Form, der Körper schmolz bei 30—32°, sein Sdp. war 218°, $d_0 = 0 \cdot 952$ (überschmolzen). Nach *Wallach* (A. 275, 104) liegt der Schmelzpunkt der ganz reinen Substanz bei 35°.

Wallach (A. 277, 144), sowie *A. v. Baeyer* (B. XXVI, 2559) stellten als wahrscheinlichste Formel des festen Terpineols, die dem vielseitigen chemischen Verhalten dieses Körpers vollkommen entspricht, die folgende auf:

```
        CH3
        |
       ,C
      /  \
   H2C    CH
    |     |
   H2C    CH2
      \  /
       C
      / \
   C3H7  OH
```

Der Methyläther dieses krystallisierten Terpineols siedet bei 212° (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2560; cf. p. 826). Dieser Aether

geht bei der Reduktion über in den Methyläther des tertiären Menthols (s. o.).

Mit Carbanil vereinigt sich das obige Terpineol zu demselben Phenylurethan, wie das gewöhnliche, flüssige i-Terpineol:

$$\text{Terpenyl-phenyl-urethan, } CO\begin{matrix} \diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown OC_{10}H_{17} \end{matrix}:$$

Fp. 113° (*Wallach*, A. 275, 104; A. 230, 268.).

Mit Kaliumbisulfat liefert dieses neue Terpineol, auf 180—190° erhitzt, Dipenten; Phosphorsäure und verd. Schwefelsäure giebt neben wenig Dipenten, Terpinen und Cineol, Phosphorsäure ausserdem noch wenig Terpinolen; letzteres entsteht recht reichlich beim Erhitzen mit Oxalsäure (*Wallach*, A. 275, 108). Wird Terpineol mit Kaliumpermanganat oxydiert, so entsteht (*Wallach*, A. 275, 152; 277, 110)

Trioxy-hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}(OH)_3$:

Fp. 121—122°, Sdp. oberhalb 300° (A. 275, 152).

Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht Cymol (A. 277, 111), daneben noch ein Körper $C_{10}H_{16}O$, Sdp. 231—233° (? Dihydrocarvon oder Carveol, *Wallach*, A. 277, 122 ff.).

Krystallisiertes Terpineol nimmt in Eisessiglösung 1 Mol. Brom auf (A. 230, 266) unter Bildung von

Terpineolbromid, $C_{10}H_{18}OBr_2$ (A. 277, 114), ölig; —

dieses Bromid liefert mit feuchtem Silberoxyd

i-Pinolhydrat, $C_{10}H_{18}O_2$, Fp. 131°, während es mit Natriumalkoholat behandelt, freies

i-Pinol vom Sdp. 183—185°, $d_{20} = 9 \cdot 9455$ regeneriert (*Wallach*, A. 277, 115).

Wird das ölige Terpineoldibromid $C_{10}H_{18}OBr_2$ mit Eisessig-Bromwasserstoff versetzt, so entsteht ein öliges Tribromid, das mit 2 Atomen Brom ein festes Tetrabromid vom Fp. 124° liefert, letzteres wurde als identisch befunden mit dem Dipententetrabromid (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 440).

Bei der Oxydation des Trioxyhexahydrocymols, $C_{10}H_{20}O_3$, mit Chromsäure entsteht eine Substanz $C_{10}H_{16}O_3$ (*Wallach*, A. 275, 153) vom Fp. 62—63°, welche ihrerseits von alkoholischer Permanganatlösung oxydiert wird zu

Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$:

Der Fp. des Hydrats ist 57°, die wasserfreie Säure schmilzt bei 90° (A. 277, 119). [S. auch o. p. 369: Betreffs der Konstitution dieser Säure ist *Schryver* (Soc. 63, 1327; Ch. N. 68, 135) zu dem gleichen Resultat gekommen wie *Wallach* (A. 259, 322)].

Terpineol addiert Nitrosochlorid unter Bildung von

$$C_{10}H_{18}O \cdot NOCl;$$

das Nitrosochlorid setzt sich leicht um mit Aminen, es entstehen so z. B.:

Terpineol-Nitrol-Piperidid, $C_{10}H_{17}(OH)NO \cdot NC_5H_{10}$:

Fp. 159—160° (A. 277, 121), sowie

Terpineol-Nitrol-Anilid, $C_{10}H_{17}(OH)NO \cdot NHC_6H_5$:

Fp. 155—156° (A. 277, 122). —

Optisch aktive feste Terpineole sind ebenfalls erhalten worden.

l-Terpineol, fest:

Entsteht bei der Einwirkung von Essigsäure auf Links-Terpentinöl (*Bouchardat* und *Lafont*, A. ch. [6] 9, 527): Sdp. 218—223°, Fp. 25°; $d_0 = 0 \cdot 961$, $d_{15} = 0 \cdot 950$ (überschmolzen), $(\alpha)_D = - 64 \cdot 3°$.

Derselbe Körper entsteht in reinerer Form bei der Einwirkung von krystallinischer Ameisensäure auf l-Terpentinöl in der Kälte (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 186), oder bei mehrjährigem Stehenlassen von l-Terpentinöl mit wässriger Essigsäure (*Bouchardat* und *Oliviero*, C. r. 116, 258).

Sdp. 132° bei 50 mm, bezw. 220° an der Luft, Fp. 32°; $d_0 = 0 \cdot 9533$ (überschmolzen), $(\alpha)_D = - 80°$ des flüssigen, $(\alpha)_D = - 92 \cdot 32°$ des in Alkohol gelösten Körpers (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 186, 204).

Fp. 33°; $(\alpha)_D = - 80°$ (*Bouchardat* und *Oliviero*, C. r. 116, 258).

Der Körper vom Fp. 33°, Sdp. 218° und $(\alpha)_D = - 86°38'$ entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäure auf Links-Terpentinöl bei Temperaturen zwischen 100—200° (*Bouchardat* und *Lafont*, A. ch. [6] 16, 247).

Natürlich vorkommend ist das l-Terpineol (Fp. 30°, Sdp. 218°, (α)D = — 2°10′) in der Niaouli-Essenz gefunden worden (*Bertrand*, (Bl. [3] IX, 436; C. r. 116, 1072).

d-Terpineol, fest:

Entsteht bei der Einwirkung von krystallisierter Essigsäure auf Citren bei 100° (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 155), sowie bei der Behandlung des Rechts-Pinens 1) mit krystallisierter Essigsäure in der Kälte (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 162), 2) mit krystallisierter Ameisensäure bei 100° (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 199).

Krystallinisch, Sdp. 126—128° bei 40 mm, 120° bei 30 mm, 130° bei 50 mm.

Fp. 32°. Im überschmolzenen Zustande ist (α)D = + 19°5′; für das aus Citren gewonnene d-Terpineol ist die spez. Drehung in Alkohol: (α)D = + 85°32′ (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 204).

Ueber die Einwirkung von Ameisensäure, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid auf die Terpineole, sowie über das Verhalten der letzteren gegen Wärme und Wasser: *Lafont* (A. ch. [6] 15, 205—223).

C. Ein drittes Terpineol, $\Delta^{4(8)}$ — Terpen-1-ol, hat *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 444) entdeckt: *Wallach*'sches Dipententribromid (Fp. 110°) wird in Eisessig unter guter Kühlung mit Zinkstaub reduziert, es entsteht dabei ein Acetylester (derselbe bildet sich auch bei der Darstellung des gew. Terpineols nach *Wallach*: Erhitzen des Terpins mit Oxalsäure oder Phosphorsäure und Umwandlung des rohen Terpineolgemisches in das Acetat; *A. v. Baeyer*, B. XXVII, 815). Der Acetylester destilliert bei 17 mm zwischen 110—112° und geht beim Verseifen mit alkoholischem Kali über in das neue

Terpineol vom Fp. 69—70° (B. XXVII, 745, 815); dasselbe stellt dicke Prismen dar und besitzt denselben Geruch nach Ledum palustre wie das feste Terpineol B. Mit Brom giebt das neue Terpineol ein Dibromid $C_{10}H_{17}Br_2OH$ vom Fp. 114—115°, welches mit Eisessig-Bromwasserstoff wiederum das *Wallach*'sche Tribromid (Fp. 110°), von dem ausgegangen wurde, zurückbildet. Das erwähnte Terpineolacetat wird durch Bromwasserstoff in Dipentendihydrobromid (Fp. 64°) übergeführt, analog verhält sich auch das freie Terpineol. Das Terpineolacetat wird leicht bromiert, indem sich das Dibromid desselben bildet:

$$C_{10}H_{17}Br_2O \cdot COCH_3, \text{ Fp. } 103°;$$

dieser Körper liefert mit Bromwasserstoff ebenfalls *Wallach*'s Dipententribromid.

Konstitution des neuen Terpineols ($\Delta^{4(8)}$ — Terpen-1-ol), seines Dibromides und des *Wallach*'schen Tribromides (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 445):

```
      CH3                 CH3                 CH3
       |                   |                   |
      COH                 COH                 CBr
     /   \               /   \               /   \
 H2C       CH2       H2C       CH2       H2C       CH2
  |         |         |         |         |         |
 H2C       CH2       H2C       CH2       H2C       CH2
     \   /               \   /               \   /
       C                  CBr                 CBr
       ‖                   |                   |
       C                  CBr                 CBr
      / \                 / \                 / \
   CH3   CH3           CH3   CH3           CH3   CH3
```

$\Delta^{4(8)}$ — Terpen-1-ol (Fp. 69—70°). Dibromid (Fp. 114—115°). *Wallach*'s Tribromid (Fp. 110°).

Das $\Delta^{(48)}$ — Terpenolacetat liefert mit Natriumnitrit in alkoholischer Salzsäure ein Nitrosochlorid, das in himmelblauen, atlasglänzenden Blättern vom Fp. 82° erhalten wird (B. XXVII, 446); beim Erhitzen des Acetats mit Chinolin entstand Terpinolen (s. d.), das an dem bei 69—70° schmelzenden Dibromid, sowie dem Tetrabromid (Fp. 118°) erkannt wurde.

S. 356. In der Formel II (Cineolsäure) sind die beiden COOH-Gruppen irrtümlich unter einander gebunden. —

Da das Cineol in der Kälte fast ausschliesslich das Cis-Dipenten-Dihydrobromid (s. d.) liefert, so ist anzunehmen, dass das Cineol selbst auch eine Cis-Verbindung und daher ein Anhydrid des längst bekannten Cis-Terpins ist (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2866): I wäre dann die Formel dieses bekannten Cineols als einer Cis-Verbindung, während II die des noch unbekannten Trans-Cineols vorstellen würde (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 2867:

```
   CH3          CH3                                          CH3
   /              \                                           |
  C                C                  CH2                     CH
C/ | \C        C/ | \C         CH3-CH/   \CH              H2C/   \C< OH
|  O  |        |  O  |               |    >O               |       COOH
C\ | /C        C\ | /C            H2C\   /C·C3H7          H2C\   /C< COOH
   C              C                   CH2                     CH2    CH3
    \              \
    C3H7           C3H7               III                     IV
```

I: Cis-Cineol. II: Trans-Cineol (unbekannt).

III und IV sind die Formeln des Cineols, bezw. der Cineolsäure nach *Collie* (B. XXV, 1117).

S. 358. Weitere Borneolformeln: *Bouveault* (Bl. [3] VII, 535), *Kachler* (A. 164, 92); *Hlasiwetz* (B. III, 544).

S. 359. Die Isocamphole *Haller*'s sind identisch mit den sogen. Isoborneolen, welche entstehen bei der Einwirkung eines Gemisches von Essigsäure und einer Mineralsäure sowohl auf Camphen (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 1 ff., *Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 118, 248), als auch auf Terebenthen (*Bouchardat* und *Lafont*, l. c.). Das Isoborneol unterscheidet sich von dem Borneol durch sein ausserordentlich grosses Sublimationsvermögen und durch die krümelige oder federartige Form seiner Krystalle, während das gewöhnliche Borneol in charakteristischen Blättchen sich ausscheidet. Folgende Tabelle illustriert das Verhalten beider Körper (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 11):

	Isoborneol:	Borneol:
Krystallform:	Hexagonal Doppelbrechung +	Hexagonal Doppelbrechung —
Fp.:	212° (im zugeschmolz. Röhrchen)	203—204°
Sdp.:	unbestimmbar	212°
Löslichkeit in C_6H_6 bei 20°	1 : 1·5—2	1 : 4—4·5
„ „ Petroläther „	1 : 2·5	1 : 6
Phenylurethan $CO<^{NHC_6H_5}_{OC_{10}H_{17}}$	Fp. 138—139° } Regenerieren mit alkohol. Kali Isoborneol	Fp. 138—139° } Regenerieren mit alkohol. Kali Borneol
Chloralverbindung $CCl_3 \cdot COH \cdot OHC_{10}H_{17}$	flüssig	Fp. 55—56°
Bromalverbindung $CBr_3 \cdot COH \cdot OHC_{10}H_{17}$	Fp. 71—72°	Fp. 98—99°
Formiat $C_{10}H_{17}O \cdot OCH$	Sdp. 100° bei 14 mm	Sdp. 98—99° bei 15 mm, $d_{15} = 1 \cdot 017$
Acetat $C_{10}H_{17}O \cdot OCCH_3$	Sdp. 107° bei 13 mm	Fp 29°; Sdp. 106—107° bei 15 mm, $d_{15} = 0 \cdot 991$
Methylenäther $CH_2 = (C_{10}H_{17}O)_2$	Fp. 167°	Fp. 167°
Verhalten gegen $ZnCl_2$ oder H_2SO_4	bildet Camphen: Sdp. 159—160°, Fp. 50°	bleibt unverändert
„ „ H_2SO_4 und Aethylalkohol	bildet Isobornyläthyläther: Sdp. 203—204°	bleibt unverändert
„ „ H_2SO_4 und Methylalkohol	bildet Isobornylmethyläther: Sdp. 192°	bleibt unverändert
Oxydationsprodukt (Campher)	Fp. 177°, Sdp. 207—208°	Fp. 177°, Sdp. 207—208°
Oxim desselben	Fp. 118—119°	Fp. 118—119°
Reduktionsprodukt des Camphers mit Na	Hauptsächlich Borneol	Hauptsächlich Borneol

Wie aus den Angaben der Tabelle zu ersehen ist, zeigen Borneol und Isoborneol besonders charakteristische Unterschiede gegenüber wasserentziehenden Mitteln: in Benzollösung mit Chlorzink zum Sieden erhitzt oder mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, giebt das Isoborneol Camphen, während Borneol unverändert bleibt, dagegen liefern beide bei der Oxydation mit Chromsäure-Eisessig denselben gewöhnlichen d-Campher.

S. 361. Für Bornylamin »$C_{10}H_{17}NH_2$« statt »$C_{10}H_{11}NH_2$«.

d-Bornylacetat, $C_{10}H_{17}O \cdot OCCH_3$, dargestellt durch Einwirkung von Essigsäure (bezw. -Anhydrid) auf d-Borneol, welches durch Reduktion des gewöhnlichen Camphers erhalten worden war und den Fp. 206—207° zeigte, besitzt den Fp. 29°, Sdp. 106—107° bei 15 mm, $d_{15} = 0 \cdot 991$ (*Bertram* und *Walbaum*, Arch. d. Pharm. 231, 290).

Rechtsdrehend.

Beim Verseifen desselben mit alkoholischem Kali wird reines Borneol vom Fp. 203—204° und Sdp. 212° gewonnen (*Bertram* und *Walbaum*, l. c.).

Mit der Grösse der Molekel nimmt die Intensität der optischen Drehung und des Geruchs ab.

Formiat: Sdp. 90° bei 10 mm; $d_{15} = 1 \cdot 013$, $(\alpha)_D = + 30 \cdot 6^0$

Propionat: Sdp. 109—110° bei 10 mm; $d_{15} = 0 \cdot 979$, $(\alpha)_D = + 24 \cdot 5^0$

Butyrat: Sdp. 120—121° bei 10 mm; $d_{15} = 0 \cdot 966$, $(\alpha)_D = + 22 \cdot 8^0$

Valerianat: Sdp. 128—130° bei 10 mm; $d_{15} = 0 \cdot 956$, $(\alpha)_D = + 20 \cdot 9^0$

(*Bertram* und *Walbaum*, Arch. d. Pharm. 231, 290 ff.; Zb. 1893 II, 85).

S. 363.

d-Bromalbornylate, $CBr_3 \cdot CH\langle^{OH}_{OC_{10}H_{17}}$ (*Minguin*, C. r. 116, 889):

Derivate der gewöhnl. Borneole:	Fp.:	$(\alpha)_D$:
Bromal-Bornylat des $\overset{+}{\alpha}$-Camphols	105—109°	$+ 52 \cdot 4^0$
„ Bornylat des $\overset{-}{\alpha}$-Camphols	105—109°	$- 52 \cdot 4^0$
„ Racemisches Bornylat $\overset{+}{\alpha}\overset{-}{\alpha}$	79—82°	0

Die Bromalderivate der Isocamphole (Isoborneole) konnten von *Minguin* nicht krystallinisch oder in reinem Zustande erhalten werden; vergl. dagegen die Angaben von *Bertram* und *Walbaum* und Tabelle auf vorhergehender Seite.

l-Borneol kommt auch im Citronell-Oel (*Schimmel & Cie.*, 1894), sowie im Kessoöl vor (*Bertram* und *Gildemeister*, Arch. d. Pharm. 228, 483). Der Fp. ist 203—204°, Sdp. 212°; die höheren Schmelzpunktsangaben *Haller*'s beziehen sich auf ein mit Isoborneol (Fp. 212°) verunreinigtes Präparat (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 8, 12).

l-Borneol und d-Borneol sind gegen wasserentziehende Mittel sehr beständig, unter gleichen Bedingungen mit Zinkchlorid oder Schwefelsäure behandelt, bleibt Borneol unverändert, während Isoborneol Camphen liefert (*Bertram* und *Walbaum*). Dagegen liefern beide Borneole, d. h. d-(l-)Borneol und Isoborneol (Camphenol) bei der Oxydation denselben Campher (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 11).

l-Bornylacetat ist der charakteristische Aromaträger der Fichtennadelöle, in denen es enthalten ist; sein Fp. liegt nach *Bertram* und *Walbaum* (Arch. d. Pharm. 231, 290; J. pr. [2] 49, 7) bei 29°, der Sdp. bei 106—107° bei 15 mm, $d_{15} = 0 \cdot 991$. Ist bis auf die entgegengesetzte Drehung identisch mit d-Bornylacetat.

l-Bornylformiat, $C_{10}H_{17}O \cdot OCH$:

Flüssig, Sdp. 98—99° bei 15 mm, $d_{15} = 1 \cdot 017$ (*Bertram* und *Walbaum*, l. c.).

S. 366. Z. 1 v. o.:

Lafont (A. ch. [6] 15, 146 ff.) erhielt bei der Einwirkung von Eisessig auf l-Camphen ($(\alpha)_D = -80^0 37'$) ein d-Camphenol vom Fp. 211° und $(\alpha)_D = +14^0 51'$, welches bei der Oxydation mit Salpetersäure einen l-Campher vom Fp. 175° und $(\alpha)_D = -20^0 2'$ lieferte; geschah die Einwirkung von Ameisensäure auf l-Camphen ($(\alpha)_D = -80^0 37'$), so entstanden: in der Kälte

l-Camphenformiat $C_{10}H_{16} \cdot HCOOH$, $d_0 = 1 \cdot 0276$; $(\alpha)_D = +10 \cdot 3^0$, daraus durch Verseifen mit alkoholischem Kali: d-Camphenol: $(\alpha)_D = +6 \cdot 54^0$, welches einen l-Campher mit $(\alpha)_D = -9 \cdot 3^0$ lieferte;

in der Wärme (bei 100°) bildete sich ein Formiat mit geringerer Drehung, dessen Derivate ebenfalls schwächer drehten (A. ch. [6] 15, 172).

Bei der Einwirkung von Eisessig auf l-Terpentinöl in der Kälte erhielten *Bouchardat* und *Lafont* (A. ch. [6] 9, 529 ff.) ein l-Terepentenacetat, das beim Verseifen mit alkoholischem Kali ein im Vac. bei etwa 100° siedendes Destillat lieferte, aus welchem ein d-Camphenol vom Fp. 196° und $(\alpha)_D = + 13 \cdot 9^0$, sowie ein l-Camphenol, $(\alpha)_D = - 46 \cdot 9^0$ isoliert wurden. Beide Camphenole gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure l-Campher, und zwar besass der vom l-Camphenol derivierende Campher eine Drehung $(\alpha)_D = - 51-53^0$, während das d-Camphenol einen Campher mit $(\alpha)_D = - 67 \cdot 2-71 \cdot 4^0$ lieferte (l. c. p. 533).

Dieselben zwei (d- und l-) Camphenole, aber mit geringerer Drehung, entstehen bei der Einwirkung von Eisessig auf l-Terpentinöl in der Hitze (*Bouchardat* und *Lafont*, A. ch. [6] 16, 246):

l-Camphenol: $(\alpha)_D = - 31-32^0$,

d-Camphenol, Fp. ca. 50°, Sdp. 195°, d. h. ca. 10° niedriger, als das l-Camphenol; $(\alpha)_D = + 9^0 20'$, — liefert bei der Oxydation einen flüssigen l-Campher: $d_0 = 0 \cdot 9605$, Sdp. 195°, $(\alpha)_D = -57^0$. —

Dass bei der Einwirkung von Benzoësäure auf l-Terpentinöl in der Hitze ebenfalls l-Camphenol entsteht, ist schon im Text angegeben worden: $(\alpha)_D = - 32 \cdot 25^0$ (statt, wie daselbst steht, $- 31 \cdot 15^0$), Sdp. 212°, Fp. 193°; bei der Oxydation resultiert ein fester l-Campher: $(\alpha)_D = - 38^0$ (*Bouchardat* und *Lafont*, C. r. 113, 553); bei weitergehender Oxydation erhielt *Jungfleisch* (Bl. [3] XI, 271) aus diesem Campher die l-Camphersäure, identisch mit der aus Matricaria-Campher. Neben dem angeführten l-Camphenol entstand noch ein sog. Isocamphenol: Fp. 47°, Sdp. 198—199°, $(\alpha)_D = + 10^0 40'$, welches zu einem flüssigen Campher vom Sdp. 191° mit starker Linksdrehung oxydiert wird (C. r. 113, 553).

Wirkt man mit Essigsäure auf i-Camphen, so entsteht bei gleicher Aufarbeitung i-Camphenol vom Fp. 185—190°, Sdp. 208—211° (*Bouchardat* und *Lafont*, A. ch. [6] 9, 510) ein gleiches i-Camphenol mit allen Eigenschaften des natürlichen Borneols entsteht bei der Einwirkung von Ameisensäure auf i-Camphen (*Lafont*, A. ch. [6] 15, 169).

Wie man leicht sieht, haben die einerseits vom Camphen, andrerseits vom Terpentinöl aus erhaltenen Camphenole verschiedene Eigenschaften; während die Camphen-Camphenole alle gegen 211° schmelzen, bei 760 mm nicht destillierbar sind, weil sie vor dem Schmelzen sublimieren, bei 770 mm dagegen bei ca. 212—213° schmelzen und sublimieren, lassen sich die Terebenten-Camphenole leicht bei 760 mm und ca. 195—199° destillieren; die Camphen-Camphenole sind in Petroläther leichter löslich als die Terebentencamphene, desgleichen sind

die von den beiden Gruppen sich ableitenden Campher verschieden: die vom Camphen sich ableitenden Camphenole —, die also identisch zu sein scheinen mit den Isocampholen *Haller*'s und den Isoborneolen *Bertram* und *Walbaum*'s (s. o.), geben den bei 175° schmelzenden (? gewöhnlichen) Campher, während die Terebenten-Camphenole l-Campher mit einer spez. Drehung liefern, die höher als die des gewöhnlichen l-Camphers ist. *Bouchardat* und *Lafont* (C. r. 118, 250; Bl. [3] XI, 272) schlagen daher vor, zur Charakterisierung der verschiedenen synthetischen Borneole durch ihre Benennung zugleich ihren genetischen Zusammenhang auszudrücken, man hätte alsdann: Camphen-Borneol, Terebenten-Borneol, Borneol mit reversibler Rotation u. s. w. —

Inaktive Campholе: Die nach 1) entstehenden i-Campholе besitzen dieselbe Krystallform und denselben Schmelzpunkt wie die aktiven Komponenten (*Haller*, A. ch. [6] 27, 429); das i-Camphol 4) hat den Schmelzpunkt 210·4°; ausserdem entsteht noch ein i-Camphol 4 a) beim Vermischen von α-Linkscamphol mit β-Rechtscamphol: Fp. 210·6°, optische Drehung wie bei 4) schwach.

S. 369. Konstitution der Terpenylsäure: cf. auch: *Collie* (B. XXV, 1112), *Schryvers* (Soc. 63, 1327).

S. 371. Zu Formel IX *Marsh* als weitere Litteratur: Soc. 57, 831 (Stereochemisches).

Weitere Campherformeln:

XIII.

$(C_5H_8 \cdot C_4H_8)CO$

XIV.

```
              CH3
CH3\           |
    >CH—CH—CH=CH
CH3/             |
           OCH—CH=CH
```

XV.

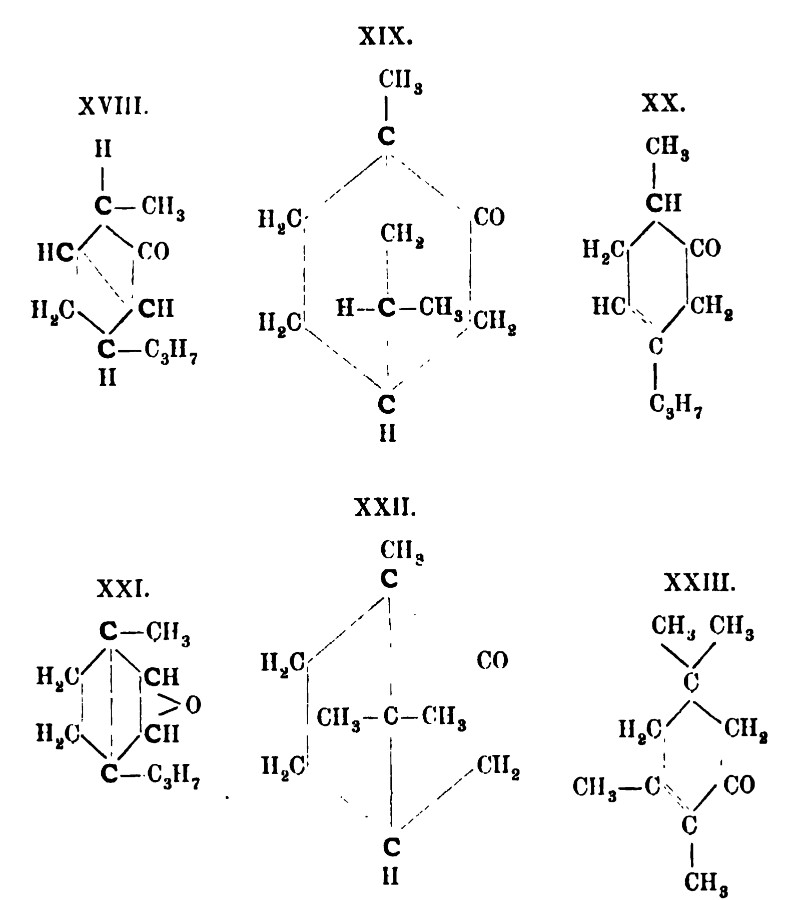
```
     C3H7
      |
      C
    /   \
H2C       C·CH3
          |
HOC       CH2
    \   /
     CH
```

XVI.

```
     C3H7
      |
      CH
    /    \
HC        CH2
 |         |
HC        CO
    \    /
      CH
      |
      CH3
```

XVII.

```
     C3H7
      |
      C
    /   \
HC       CH
         ||
H2C      COH
    \   /
     CH
      |
     CH3
```



XIII. *Berthelot* (C. r. 79, 1093). XIV. *Flawitzky* (J. r. G. X, 314. 1878). XV. *Blanshard* (Ch. N. 31, 111). XVI. *Bruylants* (B. XI, 451). XVII. *Schiff* (G. 1880, 332). XVIII.? (Bl. [3] VII, 528; IX, 45). XIX. *Bouveault* (Bl. [3] VII, 531); dazu *Cazeneuve* (Bl. [3] IX, 40), *Oddo* (G. XXIII, [1] 83); *Bouveault* (Bl. [3] XI, 134: Stereoisomerie der Camphergruppe). XX. *Haller-Cazeneuve* (Bl. [3] IX, 31, 43; C. r. 115, 1315), *Beckmann* (A. 250, 373). XXI. *Etard* (C. r. 116, 436, 1137). XXII. *Bredt* (B. XXVI, 3049) cf. *Aschan* (B. XXVII, 1439). XXIII. *Gillet* (Chem.-Zeitung, 1894, 37; B. XXVII, R. 340); enthält kein asymm. Kohlenstoffatom!

Der Fp. des Camphers ist 177°, der Sdp. 207—208° (i. D.) (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 49, 10).

Verbrennungswärme: *Berthelot* (A. ch. [6] 28, 126 ff.).

Bei der Behandlung des Camphers mit Zinnchlorid oder Schwefelsäure und Oxydation des entstandenen Produkts «Camphren» mit Kaliumpermanganat entsteht α-Methylglutarsäure (*Armstrong* und *Kipping*, Soc. 63, 97.).

S. 372. Spezifische Drehung des Camphers in Essigäther, Benzol und deren Mischungen: *Rimbach* (Ph. Ch. IX, 701).

S. 273. Campholsäure: Konstitution, vergl. noch: *Hlasiwetz* (B. III, 544), *Kachler* (A. 169, 194), *Kekulé* (B. VI, 932), *Oddo* (G. XXI [2] 553). *Collie* (XXV, 1117), *Bouveault* (Bl. [3] VII, 532), *Bredt* (B. XXVI, 3055).

Campholalkohol: Tertiärer Alkohol (*Errera*, G. XXIII [2] 497).

Ueber die aus Campholsäureamid erhaltene Base Camphelylamin oder Camphelamin $C_9H_{17}NH_2$ und ihre Derivate, das Camphelen C_9H_{16} (s. auch Campholensäure), Camphelalkohol $C_9H_{17}OH$: cf. *Errera* (G. XXII [1] 221; XXIII [2] 500): *Guerbet* (Bl. [3] VII, 402; C. r. 118, 286). —

Rechts-Campheroxim und Links-Campheroxim stehen zu einander im Verhältnis der Enantiomorphie (*Muthmann*, A. 250, 351). Der Schmelzpunkt des Campheroxims liegt nach *Bertram* und *Walbaum* (J. pr. [2] 49, 10) höher, und zwar bei 118—119°.

S. 374. Konstitution der Campholensäure (früher Oxycampher genannt) vergl. noch: *Bredt* (B. XXVI, 3055), *Oddo* (G. XXI [2] 554).

1) Derivate der Campholensäure: Camphelen (Campholen) C_9H_{16} (*Delalande*, A. 38, 340; *Kachler*, A. 162, 266; *Goldschmidt*, B. XX, 484; *Etard*, C. r. 116, 1138; *Guerbet*, C. r. 118, 286; *Thiel*, B. XXVI, 923; *Errera*, G. XXIII [2] 509; vergl. auch *Bamberger*, B. XXI, 1128; *Weyl*, B. I, 96), — Campholensäure-Phenylhydrazid (*Alvisi*, B. XXVI, 195 Ref.); 2) Oxydationsprodukte (*Thiel*, B. XXVI, 924); 3) Reduktionsprodukte (*Wallach*, A. 269, 343).

S. 375. Isonitrosocampher, Konstitution: *Bredt*, B. XXVI, 3054).

Entsteht auch aus Camphercarbonsäure bei der Einwirkung von Natriumnitrit (*Oddo*, G. XXIII, [1] 87). — Ester des Isonitrosocamphers:

$$C_8H_{14}\langle{}^{C=NO\cdot R}_{CO}$$

vergl. *Oddo* (G. XXIII, [1] 300).

(?β-)Nitrocampher, $C_{10}H_{15}O \cdot NO_2$:

Bei der Reduktion des Bromnitrocamphers entsteht ein bei 83° schmelzender Nitrocampher (*R. Schiff*, B. XIII, 1403; G. 1880, 317).

S. 376.

Neuer Chlorcampher, $C_{10}H_{15}OCl$:

Entsteht unter SO_2-Abspaltung beim Erwärmen des Camphersulfosäurechlorids ($C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$) (*St. Kipping* und *Pope*, Ch. N. 67, 263):

Fp. 137—138°.

α-Chlornitrocampher: (α)j = — 6°2′ (nicht, wie angegeben: 62°).

Bibromnitrocampher, $C_8H_{13}Br_2NO_3$:

Fp. 130° (*Kachler* und *Spitzer*, M. IV, 567).

S. 377.

Dichlorcampher, $C_{10}H_{14}OCl_2$:

Ein neuer Dichlorcampher entsteht beim Erhitzen von Chlorcamphersulfosäurechlorid (*Kipping* und *Pope*, Ch. N. 67, 263). Lange Prismen.

Fp. 118—119°. In Chloroformlösung ist (α)D = + 85°.

S. 378. Zu Bromcampher:

Stereochemische Konstitution vergl. auch *Oddo* (G. XXI [2], 534, 555).

Zu Dibromcampher:

Oxydation desselben vergl. *U. Alvisi* (G. XXIII [1], 332).

Tribromcampher, $C_{10}H_{13}Br_3O$:

Aus β-Dibromcampher mit PBr_5 auf 100° (*De la Royère*, Bl. [2] 38, 580).

Prismen. Fp. 63—64°.

Zu Jodcampher, Litteratur:

Haller (C. r. 87, 695, 843, 929).

Camphersulfosäure, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2OH$:

Entsteht bei der Einwirkung 1) von rauchender Schwefelsäure oder 2) von Chlorsulfonsäure auf Campher (*Kipping* und *Pope*, Ch. N. 67,

80; Soc. 63, 548) als ein Gemisch von optischen Isomeren; bei der Behandlung mit PCl_5 erhält man

α-Camphersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2Cl$:

Fp. 137·5°. Chloroform. c = 5·349. (α)D = + 128·7°
t = 14°. (Soc. 63, 565).

Krystallisiert in Tetraëdern des orthorhombischen Systems und besitzt sphenoidale Hemiëdrie (Soc. 63, 566).

d-Camphersulfosäureamid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$:

Entsteht aus dem d-Chlorid beim Schütteln mit konz. wässr. Ammoniak (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 567).

Fp. 137·5°. Alkohol, c = 2·252. (α)D = + 93·6°.
t = 13°.

Krystallisiert tetragonal, ohne Hemiëdrie (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 569).

l-Camphersulfosäurechlorid:

Konnte aus dem obigen Reaktionsprodukt nicht im Zustand völliger Reinheit dargestellt werden; (α)D im Max. = — 20·7° (Soc. 63, 559).

i-Camphersulfosäureamid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2NH_2$:

Schmilzt gegen 133·5°; kurz nach dem Erstarren jedoch bei 122—123°, nach einiger Zeit wieder bei 131·5—132·5°, also dimorph (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 571). Löslichkeit nahezu dieselbe wie bei d-Amid. Krystallisiert monosymmetrisch, ohne krystallographische Verwandtschaft mit dem d-Amid zu besitzen (Soc. 63, 570, 572).

i-Camphersulfosäure, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2OH$:

Fp. 56—58°. Zerfliesslich. Salze der Säure: *Kipping* und *Pope* (Soc. 63, 574 ff.).

Sulfoderivate des Camphers, s. auch *Cazeneuve* (Bl. [3] IX, 32).

α-Bromcamphersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2Cl$:

Fp. 136—137°. Chloroform, c = 5·486. (α)D = + 131°
t = 14°.

(*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 579).

Krystallisiert in Oktaëdern des orthorhombischen Systems, ohne Hemiëdrie (Soc. 63, 579 f.).

α-Bromcamphersulfosäureamid, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_2NH_2$

Fp. 145°. Alkohol, $c = 4 \cdot 5956$. $(\alpha)_D = + 112 \cdot 4°$
$t = 11°$.

(*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 584).

α-Bromcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3H$:

Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 165°, wird fest und schmilzt dann bei 195—196°; krystallisiert in tetragonalen Pyramiden (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 585).

Alkohol, $c = 2 \cdot 577$. $(\alpha)_D = + 88 \cdot 27°$ (*Kipping* und *Pope*).
$t = 14°$.

Ammonsalz, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3NH_4$:

Monosymmetrisch, hemimorph (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 588).

Wasser: $c = 4 \cdot 60$. $(\alpha)_D = + 84 \cdot 78°$ (*Kipping* und *Pope*).
$t = 9°$.

Natriumsalz $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3Na + 5\ H_2O$:

Krystallisiert orthorhombisch. Wasser, $c = 4 \cdot 1304$. $(\alpha)_D =$
$t = 9°$.
$+ 63 \cdot 1°$, oder auf das wasserfreie Salz bezogen: $(\alpha)_D = + 80 \cdot 2°$ (*Kipping* und *Pope*).

Bariumsalz $(C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3)_2Ba + 5^1/_2\ H_2O$:

Wasser, $c = 5 \cdot 893$. $(\alpha)_D = + 64 \cdot 23°$, oder bezogen auf
$t = 9°$.
wasserfreies Salz: $(\alpha)_D = + 72 \cdot 5°$ (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 591).

Kaliumsalz, $C_{10}H_{14}BrO \cdot SO_3K + 1^1/_2\ H_2O$:

Wasser, $c = 4 \cdot 921$. $(\alpha)_D = + 71 \cdot 44°$, oder wasserfrei $(\alpha)_D =$
$t = 10°$.
$+ 76 \cdot 96°$ (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 592).

Ueber die molekulare Drehung der eben angeführten Salze der α-Bromcamphersulfosäure: *Hädrich* (Ph. Ch. XII, 497).

α-Chlorcamphersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2Cl$:

Aus α-Chlorcampher (Fp. $93 \cdot 4°$) wie das entsprechende Bromderivat dargestellt.

Fp. 123—124°. In der Krystallform sehr ähnlich dem entsprechenden Bromderivat: Oktaëder des orthorhombischen Systems, keine Hemiëdrie (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 596).

Chloroform, c = 4 · 0. (α) Li = + 102 · 0°
t = 7°. (α) Na = + 110 · 5° *Kipping* und *Pope*, l. c.
(α) Tl = + 146 · 5°

α-Chlorcamphersulfosäureamid, $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_2NH_2$:

Fp. 149 · 5—150 · 5°; hexagonale unbeständige Krystalle (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 598).

Absol. Alkohol, c = 5 · 066. (α)D = + 90 · 16° (*K.* u. *P.*).
t = 11°.

α-Chlorcamphersulfosäure, $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3H$:

Fp. ca. 125°; auf 190° erhitzt, schmilzt sie nach dem Erstarren bei 185°, was vermutlich der Schmelzpunkt des Anhydrids ist (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 600). Krystallographisch nicht identisch mit der entsprechenden Brom-Säure, sondern zum optisch-zweiaxigen System gehörig. Das Ammoniumsalz dieser Säure, $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3NH_4$, krystallisiert monosymmetrisch, hemimorph und gleicht sehr dem entsprechenden Salz der α-Bromcamphersulfosäure (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 603); das

Bariumsalz, $(C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3)_2Ba + 5^1/_2\ H_2O$, ist rechtsdrehend:

Wasser, c = 2 · 0814. (α)D = + 46 · 8°, oder auf das wasserfreie Salz bezogen: t = 10°. (α)D = + 53 · 74°;

das Natriumsalz, $C_{10}H_{14}ClO \cdot SO_3Na + 5\ H_2O$, hat in Wasser,

wenn c = 2 · 01 (α)D = + 64° auf das wasserfreie Salz bezogen
t = 10°. (*Kipping* und *Pope*, Soc. 63, 604).

S. 379. Cyanmethylcampher und seine Homologen zersetzen sich unter dem Einfluss von Salzsäure in Chlormethyl (-Aethyl u. s. w.) und Cyancampher, so dass diesem Körper nicht die frühere Formel, in welcher das Alkyl direkt mit dem Kohlenstoff gebunden war, zukommen dürfte; statt dessen schlägt *Haller* (C. r. 115, 98) die folgende Formel vor:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C—CN\\ \vdots\\ COR\end{array}\right.$$, wo R=CH₃. C₂H₅ u. s. w.

Neuerdings ist es *Haller* und *Minguin* (C. r. 118, 690) gelungen, aus dem flüssigen Cyanmethylcampher zwei Isomere zu isolieren, und zwar:

1) β-Cyanmethylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C-CN \\ | \\ COCH_3 \end{matrix}\right.$,

Fp. 63°, molek. Drehung = + 150·8°; zerfällt mit wässriger Salzsäure quantitativ in Chlormethyl und Cyancampher.

2) α-Cyanmethylcampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix} \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$,

ölig, aus dem bei 38—45° schmelzende Krystalle sich abscheiden; molekulare Drehung = + 90·1°. Salzsäure reagiert nicht in der Kälte auf diesen Körper; mit alkoholischem Kali tritt Verseifung in Methylhydroxycamphocarbonsäure (s. d.) ein. —

Ueber Azocyancampher, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix} CN \\ N=NC_6H_5(C_7H_7) \end{matrix} \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$

(*Minguin*, A. ch. [6] 30, 542; C. r. 115, 121).

Methylester, $C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C=CH(OCH_3) \\ | \\ CO \end{matrix}\right.$:

Fp. 40° (*Claisen*, B. XXVI, 728, 1173).

Phenylester, $(C_{10}H_{14}O) = CH \cdot OC_6H_5$:

Sdp. 214° bei 13 mm (B. XXVI, 729).

Benzoat, $(C_{10}H_{14}O) = CH \cdot O(COC_6H_5)$:

Tritt in 2 isomeren Modifikationen auf (B. XXVI, 726).

Anhydrid des Oxymethylencamphers, $\begin{matrix} (C_{10}H_{14}O) = CH \\ (C_{10}H_{14}O) = CH \end{matrix} > O$:

Fp. 188—189° (*Claisen*, B. XXVI, 729).

Weitere Derivate: B. XXIV, 88 Ref.

Campherphoron, Camphren, C_8H_{14}:CO:

Erhalten bei der Destillation von camphersaurem Kalk (*Gerhardt*, A. 72, 293) oder bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Campher (*Muttelet*, Bl. [3] IX, 18).

Sdp. 208° (G)., 195—200° bei 715 mm (*Königs*, B. XXV, 262), 200—205° (*Fittig*, A. 112, 311), 205—208° (*Muttelet*), $d_{12} = 0 \cdot 939$ (*Fittig*).

Bei der Oxydation des Campherphorons (Camphrens) entsteht α-Methylglutarsäure (*Königs* und *Eppens*, B. XXV, 266; XXVI, 810; — *Armstrong* und *Kipping*, Soc. 63, 98). Weitere Derivate des Campherphorons: *Königs* und *Eppens* (l. c.) Isomere des Campherphorons, vergl. Litteratur: B. XXV, 261; Soc. 63, 75 ff.).

Durch Oxydation des Oxymethylencamphers mit Chromsäure (*Claisen*, B. XXIV, 87 R.), oder bei der Einwirkung von nascierender salpetriger Säure auf Isonitrosocampher (*Claisen* und *Manasse*, B. XXII, 531; A. 274, 84), sowie aus Camphocarbonsäure durch $NaNO_2$ (*Oddo*, B. XXVI, R. 323) oder Permanganat (*Aschan*, B. XXVII, 1449) entsteht

Campherorthochinon, $C_8H_{14}\langle{CO \atop CO}$:

Goldgelb, süsslicher Geruch. Fp. 198°. Liefert beim Kochen mit Alkalien Camphersäure (Fp. 176—178°).

Dicamphochinon, $(C_{10}H_{14}O)_2$:

Entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Bromcampher in Toluol (*Oddo*, G. XXIII [2] 317). Gelb. Kommt in 2 Modifikationen vor: a) Fp. 128—130°, b) Fp. 148—150°, Sdp. 320—325°. Inaktiv. (G. XXIII [2] 320).

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig liefert es das

Dicamphoryl, $(C_{10}H_{15}O)_2$:

Fp. 160—162° (*Oddo*, G. XXIII [2] 328).

Wird dagegen die Reduktion des Dicamphochinons durchgeführt mit Natrium und Alkohol, so entsteht

Dibornyl $(C_{10}H_{17}O)_2$:

Fp. 164—166° (*Oddo*, l. c. p. 329).

Weitere Derivate des Dicamphochinons, sowie Betrachtungen über die Konstitution derselben: *Oddo* (G. XXIII [2] 321, 331 ff.).

S. 379. Z. 7 v. u.:

Betreffs der Konstitution des Methylcamphers vergl. auch *Claisen* (B. XXV, 1767) und *Minguin* (C. r. 115, 121).

S. 381.

Amidocampher $(C_{10}H_{15}O) \cdot NH_2$:

a) Aus Nitrocampher (Fp. 83°) durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung (*R. Schiff*, B. XIII, 1404). Wachsartig, Sdp. 246·4°.

b) Aus Bibromnitrocampher mit Eisessig und Zinn (*Spitzer* und *Kachler*, M. IV, 567). Vielleicht identisch mit a).

c) Aus a) durch Umlagerung beim Kochen mit Salzsäure, siedet niedriger als die erste Verbindung (*R. Schiff*, B. XIV, 1375).

d) Aus α-Chlorcampher und wässrigem Ammoniak beim Erhitzen unter Druck (*Cazeneuve*, Bl. [3] II, 715). Tabakartig riechend, Fp. 180°.

e) Aus Chlorcampher (Fp. 124—125°) und Ammoniak (*Cazeneuve*, l. c. 717). Nicht krystallinisch, ähnelt a).

f) Aus Nitrosocampher und Zinn-Salzsäure (*Cazeneuve*, Bl. [3] I, 561). Vielleicht identisch mit a).

g) Aus Isonitrosocampher und Zinkstaub bei Gegenwart von Mineralsäuren (*Claisen* und *Manasse*, A. 274, 90). Paraffinartig, Sdp. 243—245°. Vielleicht identisch mit a). Derivate dieser Base: A. 274, 91—94.

S. 383. Camphersäureformel III enthält zwischen den beiden COOH-Gruppen **keine** Bindung.

S. 384. Zu I ist einzuschalten: cf. auch *Bredt* (A. 226, 261); zu VIII: *Friedel* (Bl. [3] IX, 527; — vergl. auch *Weyl* (B. I, 95), *Haller* (C. r. 115, 19).

Weitere Camphersäureformeln:

XI.

```
      CH3 COOH
        \ /
         C
        / \
  H2C /     \ CH2
     |       |
  H2C \     / CH·CH3
        \ /
         C
        / \
       H   COOH
```

XII.

```
      CH3 COOH
        \ /
         C
        / \
  H2C /     \ CH·CH3
     |       |
  H2C \     / CH2
        \ /
         C
        / \
       H   COOH
```

XIII.

```
           CH—COOH
      H2C /   ` .
         |  CH3—C—CH3
      H2C \   . '
           C—COOH
           |
           CH3
```

XIV.

```
        CH3  COOH
          \ /
          CH
          |
          CH
      H2C/  \CH2
         |   |
      H2C\  /CH2
          CH
          |
          COOH
```

XI. *Bouveault* (Bl. [3] VII, 532); XII. *Bouveault* (Bl. [3] XI, 143, 147; Stereochemische Formeln); XIII. *Bredt* (B. XXVI, 3049). XIV. *Errera* (Lezioni sulla polarimetria, 131).

Stereochemie der Camphersäuren: *Aschan* (B. XXVI, 1643 f.; XXVII, 1439).

Thermochemische Daten der Camphersäure: *Massol* (Bl. [3] IX, 719).

Oxydation der Camphersäure: *Bredt* (B. XXVI, 3047), *Balbiano* (XXVII, 78 Ref.), *Königs* (B. XXVI, 2337).

S. 387. Camphersäureanhydrid: a) Einwirkung von Phenylhydrazin auf dasselbe: *Friedel* und *Combes* (Bl. [3] IX, 5, 27). b) Einwirkung von Resorcin: *Collie* (Ch. N. 67, 297).

Camphersäureimid siedet bei 300° (R. XII, 12).

Isoimide der Camphersäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*, R. XII, 12 ff.):

Entstehen bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Phosphoroxychlorid auf substituierte Campheraminsäuren.

Camphersäure-Imide:	Camphersäure-Isoimide:
I. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$: Fp. 248—249°, Sdp. 300°. (s. Text).	Ia. Nicht in reinem Zustand isoliert (R. XII, 15, 21).

II. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot CH_3$:

Fp. 40—42° (bezw. 44—45°), Sdp. 270° (R. XII, 13, 17).

IIa. $C_8H_{14}\langle{}^{C=N \cdot CH_3}_{C=O}\rangle{>}O$:

Fp. 134—136° (R. XII, 16).

Beim Erhitzen oberhalb des Fp. wandelt es sich um in II vom Fp. 44—45°.

III. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot C_2H_5$:

Fp. 49—50°, Sdp. 275—276° *Wallach* und *Kamensky*, A. 214, 248).

IIIa. $C_8H_{14}\langle{}^{C=N \cdot C_2H_5}_{C=O}\rangle{>}O$:

Fp. 80—82° (R. XII, 17).

IV. $C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle N \cdot C_7H_7$:

Fp. 58—62° (R. XII, 14).

IVa. $C_8H_{14}\langle{}^{C=N \cdot C_7H_7}_{CO}\rangle{>}O$:

Fp. 63—66° (R. XII, 18).

Die Fussnote bezieht sich auf Bromcamphersäureanhydrid, S. 388.

S. 388. Bromcamphersäureanhydrid:

Fp. 214° (*Reyher*, Dissert. p. 28), 215·5—216° (*Auwers* und *Schnelle*, B. XXVI, 1525; *Aschan*, B. XXVI, 1641). Krystallform: rhombisch-hemiëdrisch *Wilkman*, B. XXVI, 1641).

S. 389. Z. 1 v. u. lies:

«Aethylalkohol oder Na-äthylat» statt «Methylalkohol oder Na-methylat».

S. 390. Z. 1 v. o. einzuschalten:

Krystallinisch, Fp. 46—48·5° (*Hoogewerff* und *van Dorp*, R. XII, 24), orthorhombische, hemiëdrische Krystalle.

Elektrolyse des Na-salzes des Orthoäthylesters: *Walker* (Ch. N. 67, 129).

Z. 11 v. o. lies:

«$d_{22/4} = 1 \cdot 0528$. $(\alpha)_D = + 38 \cdot 43''$» statt «$d_{22/4} = 1 \cdot 0448$. $(\alpha)_D = + 45 \cdot 49''$».

S. 391. Weitere Derivate der d-Camphersäure: Camphe r-aminsäure, $C_8H_{14}\langle^{CONH_2}_{COOH}$, Fp. 174—176° (bezw. 156—157°), Camphermethylaminsäure, Campheranilsäure u. s. w. *Laurent* (A. 60, 326; 68, 35), *Claisen* und *Manasse* (A. 274, 78), *Auwers* und *Schnell* (B. XXVI, 1522), *Haller* (C. r. 116, 121); β-Campheraminsäure, $C_{10}H_{17}NO_3$, Fp. 182—183° (*Noyes*, B. XXVII, 918).

S. 393. Konstitution der Camphocarbonsäure: *Oddo* (G. XXI [2] 553; XXIII [1] 78). Identität der Camphocarbonsäure verschiedener Darstellungsart (*Oddo*, G. XXIII, [1] 71 ff.): Fp. 125—126° (*Oddo*).

d-Camphocarbonsäureäthylester: Sdp. 276° an der Luft (*Roser*, B. XVIII, 3114; cf. auch *Haller*, C. r. 102, 1478).

S. 394. Konstitution des Methylcamphocarbonsäuremethylesters, vergl. auch *Claisen* (B. XXV, 1767), *Minguin* (C. r. 115, 121).

d-Bromcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}BrO \cdot COOH$:

Entsteht beim Bromieren der Camphocarbonsäure (*Oddo*, G. XXIII, [1] 76).

Fp. 109—110° (*Oddo*), 112—113° (*Aschan*, B. XXVII, 1445). Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in Bromcampher und CO_2 ein.

Azocamphocarbonsäureester, $C_8H_{14}\langle^{C\langle^{N=N-C_6H_5}_{COOCH_3(C_2H_5)}}_{CO}$

(*Haller*, C. r. 115, 99).

Oxycamphocarbonsäure: Konstitution: *Oddo* G. XXI [2], 553).

S. 395. Ueber die Mononitrilester der Oxycamphocarbonsäure finden sich ausführliche Angaben: *Minguin* (A. ch. [6] 30, 512 ff.). Die freie Nitrilsäure

$$C_8H_{14}\langle^{CH_2 \cdot CN}_{COOH}$$, gen. **Cyancampholsäure:**

Fp. 164°. Alkohol, c = 9·75. $(\alpha)_D = + 64 \cdot 41^0$ (*Minguin*, A. ch. [6] 30, 524). Ihre Salze: l. c. p. 524 ff.



Aus Cyancampholsäure beim Kochen in alkalischer Lösung (*Minguin*, A. ch. [6] 30, 530).

Fp. 205—206°. Alkohol, c = 9 · 18. $(\alpha)_D = + 63 \cdot 5°$.

Derivate derselben: *Minguin* (l. c. p. 544).

Methylhydroxycamphocarbonsäure, $C_8H_{14}\langle{}^{CH\langle{}^{CH_3}_{COOH}}_{COOH}$:

Entsteht bei der Verseifung des α-Cyanmethylcamphers (*Haller* und *Minguin*, C. r. 118, 691).

Fp. 175°, molek. Drehung = + 26 · 31°.

Oxycamphersäure. Konstitution: *Bredt* (B. XXVI, 3050).

Isooxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$:

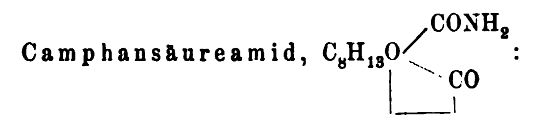
Entsteht neben Essigsäure bei der Oxydation der Campholensäure (*W. Thiel*, B. XXVI, 925).

Glasglänzende Prismen. Fp. 129—130 · 5°. Zweibasisch.

Camphansäure: Konstitution: *Bredt* (B. XXVI, 3049). Einbasisch. k = 0 · 294 (*Walden*, cf. *Reyher*'s Dissert., Leipzig 1891, p. 69).

Derivate der Camphansäure:

Aethylester, $C_{12}H_{18}O_4$, Fp. 63° (*Wreden*, A. 163°, 335), 62° (*Auwers* und *Schnell*, B. XXVI, 1526); Sdp. 195—196° (*A.* u. *Schn.*).



Fp. 208° (*A.* und *Schn.*, l. c. p. 1527).

Camphansäuremethylamid, $C_8H_{13}O\langle{}^{CONH \cdot CH_3}_{CO}$ (ringförmig gebunden):

Fp. 133° (*A.* und *Schn.*, l. c. p. 1529).

Camphansäureanilid, $C_6H_5NH \cdot OC \cdot C_8H_{13}\langle\begin{matrix}CO\\ \vdots\\ O\end{matrix}$:

Fp. 126° (*A.* und *Schn.*), 123° (*Rupe* und *Maull*, B. XXVI, 1201).

Camphansäurephenylhydrazid:

Fp. 193° (*A.* und *Schn.*).

Oxycampheraminsäure, *Wreden*'s Amidocamphersäure,

$$C_8H_{13}(OH)\langle\begin{matrix}CONH_2\\ COOH\end{matrix} :$$

Fp. 155—156° (*Auwers* und *Schnelle*, (B. XXVI, 1528), 160° (*Wreden*, A. 163, 340).

Giebt beim Erhitzen unter Wasserverlust Camphansäureamid (s. o.) oder *Wreden*'s Amidocamphersäureamid.

Oxycamphermethylaminsäure, $C_8H_{13}(OH)\langle\begin{matrix}CONH \cdot CH_3\\ COOH\end{matrix}$:

Fp. 156°, geht dabei unter Wasserverlust in das Lacton (s. o.) vom Fp. 133° über (*Auwers* und *Schnell*).

Oxycamphoranilsäure, $C_8H_{13}(OH)\langle\begin{matrix}CONHC_6H_5\\ COOH\end{matrix}$:

Fp. 151° (*Auwers* und *Schnell*), 154° (*Rupe* und *Maull*). —

Isocamphansäure, $C_{10}H_{14}O_4$:

Entsteht neben der Camphansäure beim Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (*Reyher*, Dissert., Leipzig 1891, p. 33).

Fp. 228—230°. k = 0·00430 (*Walden*, s. *Reyher*, p. 69). Zweibasisch. —

Lauronolsäure, Konstitution: *Bredt* (B. XXVI, 3054). Ueber die Darstellung der Lauronolsäure, als Ergänzung zu *Woringer*'s Angaben: *Reyher* (Dissert. p. 51 ff.).

Isolauronolsäure, $C_9H_{14}O_2$:

Entsteht beim Erhitzen der freien Sulfocamphylsäure auf etwa 200° (*Koenigs* und *Hoerlin*, B. XXVI, 813; *Perkin*, Ch. N. 67, 236).

Fp. 134—135° (*P.*), 135° (*K.* und *H.*). Einbasische Säure (*P.*).

S. 396. Camphoronsäure: Konstitution: *Bredt* (A. 226, 260), dazu *Auwers* (B. XXIV, 311, 2900); *Bouveault* (Bl. [3] VII, 534); *Bredt* (B. XXVI, 3050). Camphoronsäure bildet sich noch: neben Essigsäure bei der Oxydation der Camphansäure (*Bredt*, B. XVIII, 2989; *Reyher*, Dissert. p. 38 ff.), bei der Oxydation der Camphersäure (*Kachler*, A. 159, 302; *Bredt*, B. XXVI, 3048; *Koenigs*, B. XXVI, 2338) neben Trimethylbernsteinsäure; bei langsamer Destillation zerfällt sie in Trimethylbernsteinsäure und Isobuttersäure (*Bredt*, B. XXVI, 3048). Bei langsamem Erhitzen ist der Fp. 138—141·5° (*Reyher*), bei raschem Erhitzen dagegen bei 147—151° (*Reyher; Kachler* und *Spitzer*, M. VI, 177). K = 0·0183 (*Walden*, B. XXIV, 2901). $(\alpha)_D = -19°$.

Isomer mit der Camphoronsäure ist die

Hydroxycamphoronsäure *Kachler*'s,

Isocamphoronsäure, $C_9H_{14}O_6$:

Konstitution: *Bredt* (B. XXVI, 3056).

Entsteht bei der Oxydation des Camphers (*Kachler*, A. 191, 148) oder der Campholensäure (sog. Oxycampher) (*Kachler* und *Spitzer*, M. IV, 648; *Thiel*, B. XXVI, 925) oder des Campheroxims (*Koenigs*, B. XXVI, 2340). Fp. 164·5° (*K.*), 165—166° (*K.* und *Sp.*), 166° (*Koenigs*), 166—167° (*Thiel*). Dreibasisch. Trikline grosse Krystalle.

Oxycamphoronsäuren: Krystallmessungen: *Dietscheiner* (Wien. Akad. Sitzungsberichte 64 [2] 139), *Zepharovich* (ib. 73 [1] 19). Monoklin.

Sulfocamphylsäure, Sulfocamphersäure, $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$:

Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Camphersäure (*Walter*, A. ch. [3] 9, 177, 1843; *Kachler*, A. 169, 178; *Damsky*, B. XX, 2959; *Koenigs* und *Hoerlin*, B. XXVI, 812; *Perkin* jr., Ch. N. 67, 236).

Sechsseitige, trikline Prismen (J. 1877, 642). Fp. 160—165°.

Beim Erhitzen giebt sie die Isolauronolsäure (s. d.), beim Schmelzen des Kalisalzes mit Aetzkali entsteht ein Körper $C_9H_{12}O_2$ vom Fp. 148° (*Kachler*) oder ein Isomeres vom Fp. 99° (*Damsky*), 103—104° (*K.* und *H.*). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert die Sulfocamphylsäure eine zweibasische Säure $C_{18}H_{22}O_7$: Fp. 254°, die bei der Reduktion übergeht in eine neue zweibasische Säure $C_{18}H_{24}O_6$, die bei 300° noch nicht schmilzt (*Perkin*): Vergl. auch *Koenigs* und *Hoerlin* (B. XXVI, 816). —

Fenchon.

Betrachtungen über die Konstitution des Fenchons: *Wallach* (A. 275, 162). Fenchon giebt bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ vom Sdp. 175—176°, welcher Metaisocymol ist (*Wallach*, A. 275, 157 ff.).

d-Fenchonoxim, Fp. 165°: Das Drehungsvermögen des Fenchonoxims zeigt starke Veränderungen, je nachdem die Lösungen in der Wärme oder Kälte bereitet wurden (*Wallach*, A. 272, 104; A. 276, 317); für in der Kälte bereitete Lösungen ergab sich (*Binz*, Ph. Ch. XII, 725):

Essigäther:

t = 14°. p = 2·24. $(\alpha)_D = + 52 \cdot 28°$.
d = 0·9115.

t = 14·5°. p = 72·72. $(\alpha)_D = + 52 \cdot 61°$.
d = 0·911.

Zeigt keine Birotation.

S. 397.

Fenchylamin (aus Rechts-Fenchonxim $C_{10}H_{17}NH_2$: Sdp. 195°.
t = 9·5°, d = 0·920. $(\alpha)_D = - 24 \cdot 89°$ (*Binz*).

Formylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COH$ (*Wallach*, A. 263, 141):
Fp. 114°. Chloroformlösung:

t = 2° p = 3·78, d = 1·485. $(\alpha)_D = - 36 \cdot 17°$.
t = 11°. p = 3·99, d = 1·466. $(\alpha)_D = - 36 \cdot 95°$ (*Binz*).

Die Substanz zeigt Birotation, die nach 12^h verschwunden ist (Ph. Ch. XII, 726).

Acetylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COCH_3$ (A. 269, 361):

Fp. 93·5°. Chloroformlösung:

t = 3°. p = 4·59, d = 1·475. $(\alpha)_D = - 46 \cdot 62°$ (*Binz*, Ph. Ch. XII, 726).

Propionylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_2H_5$ (A. 276, 319):

Fp. 123°. Chloroformlösung:

t = 5°. p = 5·0, d = 1·463. $(\alpha)_D = - 53 \cdot 16°$ (*Binz*, l. c.).

Butyrylfenchylamin, $C_{10}H_{17}NH \cdot COC_3H_7$ (*Wallach*, A. 276, 319):

Fp. 77·5°. Chloroformlösung:

t = 4°. p = 1·80, d = 1·489. $(\alpha)_D = -53 \cdot 08°$ (*Binz*).

Benzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N = CHC_6H_5$ (*Wallach*, A. 269, 363):

Fp. 42°. Chloroformlösung:

t = 8°. p = 5·77, d = 1·453. $(\alpha)_D = +73 \cdot 23°$ (*Binz*, Ph. Ch. XII, 320).

Ortho-Oxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N = CHC_6H_4OH$ (A. 269, 363):

Fp. 94°. Chloroformlösung:

t = 6°. p = 4·97, d = 1·471. $(\alpha)_D = +66 \cdot 55°$ (*Binz*).

p-Oxybenzylidenfenchylamin (*Wallach*. A. 276, 321):

Fp. 175°. Chloroformlösung:

t = 10°. p = 1·28, d = 1·4905. $(\alpha)_D = +72 \cdot 0°$ (*Binz*).

Der Anfangswert war höher und sank nach 18[h] auf den angegebenen konstanten Wert.

o-Methoxybenzylidenfenchylamin, $C_{10}H_{17}N = CHC_6H_4OCH_3$ (*Wallach*, A. 276, 321):

Fp. 56°. Chloroformlösung: (keine Birotation)

t = 10°. p = 5·09, d = 1·460. $(\alpha)_D = +59 \cdot 42°$ } *Binz*.
t = 8°. p = 5·56, d = 1·4605. $(\alpha)_D = +58 \cdot 98°$ }

p-Methoxybenzylidenfenchylamin (*Wallach*, A. 276, 321):

Fp. 55°. Chloroformlösung: (keine Birotation)

t = 5°. p = 4·89, d = 1·468. $(\alpha)_D = +78 \cdot 01°$ } *Binz*.
t = 11°. p = 4·97, d = 1·4585. $(\alpha)_D = +78 \cdot 10°$ }

Bei den aufgeführten Verbindungen fällt besonders auf der mehrmalige Zeichenwechsel in der Rotation, ferner, dass ortsisomere Verbindungen ein ungleiches Drehungsvermögen besitzen, was nach *Guye* nicht eintreten dürfte, endlich dass in der homologen Reihe Fenchylamin: Formylfenchylamin: Acetyl-: Propioyl-: Butyrylfenchylamin für den aufsteigenden Zuwachs von CH_2 kein konstanter Zuwachs der Rotation wahrnehmbar ist (*Binz*, Ph. Ch. XII, 722 ff.).

S. 398. Z. 9 v. u.:

(α)D = — 66,94° statt «(α)D = — 6694°».

S. 402. Ausser den zwei angeführten Pulegonoximen hat *Wallach* (A. 277, 160) noch ein drittes Pulegonoxim $C_{10}H_{16}NOH$ isoliert:

Fp. 118—119°.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird sofort Pulegon unverändert regeneriert; mit Natrium in alkoholischer Lösung giebt dieses neue Oxim eine Base, deren Acetylderivat wahrscheinlich identisch ist mit dem Acetyl-l-Menthylamin (A. 277, 161).

S. 403 lies:

„Carvacrol" statt **„Cavacrol."**

Als wahrscheinlichste Carvolformel betrachtet *Reychler* (Bl. [3] VII, 40, resp. 39) die folgende:

```
        C—C3H7
   HC /|\ CH2
     ||  |
   HC \|/ CO
        C—CH3
```

Für Carvol (und alle Keto-hydrocymole) schlägt *Wallach* (A. 277, 107; cf. 275, 116) die Bezeichnung **Carvon** vor, die zugehörigen Alkohole heissen dann Carveole. Als wahrscheinlichste Formel betrachtet auch *Wallach* die Formel II, in der ein asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt. In der That kennt man das gewöhnliche Carvon in seiner d-, l- und i-Form: das Rechts-Carvon kommt im Kümmelöl vor, das Links-Carvon im Krauseminzöl (*Gladstone*, cf. *Flückiger*, B. IX, 473), i-Carvol vielleicht im Thujaöl (*Wallach*, A. 275, 183); künstlich ist das d-Carvon aus l-Limonen, das l-Carvon aus d-Limonen und i-Carvon aus Dipenten synthetisch gewonnen worden (vergl. auch *Wallach*, A. 277, 107), — die entsprechenden Carvoxime wandeln sich beim Kochen mit Säuren wieder in die Carvole zurück (*Goldschmidt* und *Zürrer*, B. XVIII, 1731; *Wallach*, A. 245, 269, B. XXIV, 1564).

Der Sdp. des Carvons wird zu 227—228°, die Dichte = 0·960 angegeben (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 823; *Wallach*, A. 275, 132); bei starker Kälte erstarren die Carvone (*Wallach*, A. 252, 129, Fussnote), sie verbinden sich nicht mit Bisulfit. —

Carvol-Phenylhydrazon, $C_{10}H_{14}:N—NHC_6H_5$:

Fp. 106° (*Goldschmidt*, B. XVII, 1579), 109—110° (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 811).

Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{14}O \cdot HBr$:

Entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoff in Carvol (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2071) oder beim Hinzugeben von Carvol zu Eisessig-Bromwasserstoff unter Eiskühlung (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 811). Flüssig (*G.* und *K.*); farb- und geruchlose Krystalle vom Fp. 32° (*A. v. Baeyer*).

Analog entsteht als Oel das Hydrochlorcarvol $C_{10}H_{14}O.HCl$ (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XXIV, 488).

Phenylhydrazin-Hydrobromcarvol, $C_{10}H_{15}Br:N_2HC_6H_5$:

Fp. 119° (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 2073), 123—124° (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 811). —

Carvol, HCl, und Acetessigester liefern einen Körper $C_{10}H_{25}ClO_4$: Fp. 146° (*Goldschmidt* und *Kisser*, B. XX, 489).

l- und d-Hydrocarveol, $C_{10}H_{17}OH$:

Entsteht aus Carvon (Carvol) durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung (*Leuckart*, B. XX, 114; *Lampe*, Dissert. Göttingen 1889; *Wallach*, B. XXIV, 3990; A. 275, 110).

Konstitution: *Wallach* (A. 277, 144).

Sdp. 224—225°, oder 112° bei 14 mm; $d_{20} = 0.927$, $n_D = 1 \cdot 48168$ (*Wallach*, A. 275, 111). Aktiv.

Je nach der Drehungsrichtung des verwandten Carvols ist auch das Vorzeichen der resultierenden Dihydrocarveole.

l- und d-Urethan, $CO\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown OC_{10}H_7\end{matrix}$:

Fp. 87° (A. 275, 112). Durch Kombination gleicher Mengen der Rechts- und Links-Urethane entsteht das in Alkohol leichter lösliche, weniger gut krystallisierende i-Urethan: Fp. 93° (A. 275, 112).

Ueber Oxydationsprodukte des Dihydrocarveols: *Wallach* (A. 275, 155). Beim Kochen von Dihydrocarveol mit Essigsäureanhydrid entsteht Dihydrocarveolacetat: Sdp. 232—234° (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 822). —

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht das Dihydrocarveol über in Terpinen vom Sdp. 178—180°, $d_{20} = 0 \cdot 847$, $n_D = 1 \cdot 48458$ (A. 275, 113), welches in das charakteristische Nitrosit $C_{10}H_{16}N_2O_3$ vom Fp. 155° übergeführt wurde.

Bei der Oxydation des Dihydrocarveols mit Chromsäure bildet sich (*A. v. Baeyer*, B. XXVI, 823; *Wallach*, A. 275, 115)

d- und l-Dihydrocarvon, $C_{10}H_{16}O$:

Sdp. 221—222°; $d_{19} = 0 \cdot 928$, $n_D = 1 \cdot 47174$. Aktiv.

Das Dihydrocarvon aus Rechts-Dihydrocarveol ist linksdrehend, das Dihydrocarvon aus Links-Dihydrocarveol ist rechtsdrehend (A. 275, 116).

Dihydrocarvon vereinigt sich sehr leicht mit Natriumbisulfit zu einer krystallinischen Verbindung, mit Brom entsteht ein flüssiges Additionsprodukt (l. c.).

Mit Hydroxylamin liefern die Dihydrocarvone

d- und l-Dihydrocarvoxime, $C_{10}H_{16}NOH$:

Fp. 88—89° (B. XXVI, 823; A. 275, 117); aktiv in demselben Sinne, wie die zugehörigen Ketone (A. 275, 117).

Beim Mischen gleicher Teile d- und l-Oxim entsteht

i-Dihydrocarvoxim:

Fp. 115—116° (A. 275, 117). —

I. Ueber einen eigenartigen Alkohol (?Keton) $C_{10}H_{16}O$ vom Sdp. 231—233° (*Wallach*, A. 275, 122—129).

II. Ueber ein aus Dihydrocarveol gewonnenes Oxyd $C_{10}H_{16}O$ vom Sdp. 196—199° (*Wallach*, A. 277, 151 ff.).

III. Ueber ein Hydrocarvon $C_{10}H_{16}O$ der Meta-Reihe, bezw. einen stellungsisomeren Campher, vom Sdp. 244—145° (*Knoevenagel*, B. XXVI, 1089). —

d- und l-Dihydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$:

Entsteht bei der Reduktion von Carvoxim mit Natrium und Alkohol (*Goldschmidt*, B. XXVI, 2085; *Wallach*, A. 275, 119, 121), sowie beim Erhitzen von Carvol mit Ammoniumformiat (*Wallach*, B. XXIV, 3987; A. 275, 120; cf. auch *Leuckart* und *Bach* (B. XX, 105) und *Lampe* (Dissert. Göttingen, 1889), welche indessen die unrichtige Formel $C_{10}H_{15}NH_2$ annehmen).

Sdp. 218—220°, bezw. 93—95° bei 15 mm; $d_{20} = 0 \cdot 8875$, $n_D = 1 \cdot 48168$ (A. 275, 121) Aktiv.

Aus Rechts- und Links-Carvol dargestellte Produkte zeigten, abgesehen von den verschiedenen, dem Ausgangsmaterial in der Richtung entsprechenden Drehungsvermögen, ganz analoge Eigenschaften (*Wallach*, A. 275, 121).

Die Derivate der l- und d-Dihydrocarvylamine (A. 275, 122 ff.) haben ganz korrespondierende Eigenschaften:

Hydrocarvylphenylharnstoff, $CO\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_{17}\end{cases}$: Fp. 191°.

d- und l-Sulfoharnstoff, $CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_{10}H_{17}\end{cases}$: Fp. 125—126°;

Benzoylhydrocarvylamin, $C_{10}H_{17}NH(COC_6H_5)$: Fp. 181—182°;

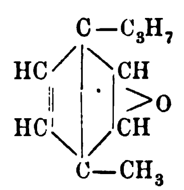
Die entsprechenden Rechts- und Links-Derivate vereinigen sich zu inaktiven, racemischen Verbindungen, z. B.:

i-Sulfoharnstoff, Fp. 119°, leichter löslich und schlechter krystallisierbar als die aktiven Komponenten (*Wallach*, A. 275, 125).

Aus Dihydrocarvylaminchlorhydrat entsteht beim Erhitzen Terpinen (*Wallach*, A. 275, 127) und bei der Einwirkung von Natriumnitrit Dihydrocarveol (*Wallach*, A. 275, 130).

Weitere Untersuchungen des Carvols: *Wallach* (A. 279, 366), *Best* (B. XXVII, 1218; cf. dazu *Wallach*, B. XXVII, 1495).

Für **Carvacrol** stellt *Etard* (C. r. 116, 1136) die folgende Formel auf:



Eucarvol, Eurcarvon, $C_{10}H_{14}O$:

Wird eine sorgfältig getrocknete ätherische Lösung des rohen Hydrobromcarvols unter Eiskühlung mit methylalkoholischem Kali versetzt, so bildet sich ein isomeres neues Carvol, Eucarvol genannt (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 812; cf. auch *Goldschmidt* und *Kisser*. B. XX, 2074).

Sdp. 104—105° bei 25 mm, 210—215° bei gewöhnlichem Druck unter partieller Umwandlung in Carvacrol; $d_{20/4} = 0 \cdot 948$. Inaktiv; besitzt einen an Pfeffermünze und Menthon erinnernden Geruch; mit methylalkoholischem Kali giebt Eucarvol eine intensive Blaufärbung.

Eucarvol-Phenylhydrazon, $C_{10}H_{14}:N—NHC_6H_5$.

Dickflüssig.

Eucarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOH$.

Fp. 106°; äusserlich nicht vom Carvoxim zu unterscheiden.

Vergleich der drei Carvoxime (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 813 f.):

1) Carvoxim aus Carvol und Hydroxylamin, Fp. 74°, — giebt beim Kochen mit Schwefelsäure sofort Carvol, 2) Isocarvoxim aus Hydrobromcarvoxim und alkoholischem Kali, Fp. 142—143°, — giebt bei der gleichen Behandlung Carvacrol, während 3) Eucarvoxim aus Eucarvol und Hydroxylamin, Fp. 106°, Eucarvol zurückbildet. Die drei Carvoxime sind in chemischer Beziehung von einander verschieden und entsprechen drei verschiedenen isomeren Carvolen; da Carvol und Eucarvol aus den Oximen direkt isolierbar sind, während Isocarvoxim Carvacrol liefert, so kann man den Schluss ziehen, dass das Isocarvol entweder tautomer mit Carvacrol ist, oder doch sehr leicht in letzteres übergeht». Es sind nach *A. v. Baeyer* (B. XXVII, 814) folgende Formeln für die drei Carvole denkbar:

```
     CH3              CH3              CH3 H              CH3
      |                |                 \/                |
      C                C                 C                 C
    //  \            //  \             /   \             / | \
 HC      CO       HC      CO        HC      CO      H2C    |   CO
  |       |        |       |         |       |        |    |    |
 H2C     CH       HC      CH2       HC      CH      H2C    |   CH2
    \   //           \\  /             \            \  |  /
    C—C3H7           C—C3H7           C—C3H7            C—C3H7

d-, l-, i-Carvol.  i-Eucarvol.      i-Isocarvol.        Caron.
```

Ueber das neue **Caron**, das aus Dihydrocarvon entsteht: *A. v. Baeyer*, B. XXVII, 1917 ff.

Vergl. auch die Konstitution des Isocarvols nach *Goldschmidt* und *Kisser* (B. XX, 2078). —

Bei der Reduktion des Eucarvols entsteht

Dihydroeucarveol, $C_{10}H_{17}OH$, vom Sdp. 217—219° (*A. v. Baeyer*, B. XXVII, 815, 1922). Dihydroeucarvon, $C_{10}H_{16}O$ (l. c.).

Thujon, Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$.

Der von *Wallach* (A. 272, 101) aus dem Thujaöl neben l-Fenchon gewonnene und Thujon genannte Körper ist vielleicht identisch mit der von *Semmler* (B. XXV, 3343), aus dem Rainfarnöl isolierten, Tanaceton genannten Verbindung (B. XXV, 3352; A. 275, 177, 179). Das Absinthol von *Beilstein* und *Kupfer* (A. 170, 290; cf. auch *Brühl*, B. XXI, 471), das Salviol von *Muir* und *Sigirera* (J. 1878, 980) und das β-Thujol von *Jahns* (A. d. Pharm. 221, 748) bestehen im Wesentlichen aus Tanaceton (*Semmler*, B. XXV, 3351), wobei es nicht unwahrscheinlich erscheint, dass in diesen verschiedenen Oelen Raumisomere von optisch entgegengesetztem Drehungsvermögen, die eine Inversion in einander erleiden, vorkommen (*Semmler*). Rechtsdrehend.

Thujon: Sdp. 210—212°; $d_{20} = 0 \cdot 9265$; ungesättigte Verbindung (*Wallach*, A. 272, 109 ff.).

Tanaceton: Sdp. 203°, oder 84 · 5° bei 13 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9126$, $n_D = 1 \cdot 4495$, enthält keine Aethylenbindung. $(\alpha)_D$ = ca. + 74° (*Semmler*, B. XXV, 3344; B. XXVII, 895 ff.), verändert sich bei der Behandlung mit Säuren oder durch Sieden. —

α-Tanacetoxim (Thujonoxim), $C_{10}H_{16} = NOH$:

Sdp. 135—136°; Fp. 51 · 5° (*Semmler*, B. XXV, 3344).

Fp. 54—55° (*Wallach*, A. 277, 159; vergl. jedoch A. 272, 109).

Wird dieses Oxim mit Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht, so entsteht ein isomeres β-Oxim, $C_{10}H_{17}NO$: Fp. 90° (*Wallach*, A. 277, 159).

Thujontribromid, $C_{10}H_{13}Br_3O$:

Entsteht beim Eintragen von Brom in eine Ligroinlösung des Thujons.

Fp. 121—122°. Charakteristische, prachtvolle Krystalle (*Wallach*, A. 275, 179).

Bei der Reduktion des Tanacetoms in alkoholischer Lösung entsteht

Tanacetylalkohol, $C_{10}H_{18}O$: Sdp. 92·5° bei 13 mm; $d_{20} =$ 0·9249; $n_D = 1·4635$, — gesättigte Verbindung, die kein Brom addiert (*Semmler*, B. XXV, 3345); mit PCl_5 liefert dasselbe ein Chlorid vom Sdp. 72° bei 10 mm, welches beim Erhitzen mit Anilin kein HCl abspaltet (*Semmler*, B. XXV, 3345).

Thanacetylamin, $C_{10}H_{17}NH_2$:

Entsteht bei der Reduktion des α-Tanacetoxims (*Semmler*, B. XXV, 3345).

Sdp. 80·5° bei 14 mm; $d_{20} = 0·8743$, $n_D = 1·462$.

Entsteht auch aus Roh-Thujon beim Erhitzen mit Ammoniumformiat (*Wallach*, A. 272, 120): Sdp. 198—199°.

Das Chlorhydrat des Tanacetylamins giebt bei der trockenen Destillation

Tanaceten, $C_{10}H_{16}$: Sdp. 172—175°; $d_{20} = 0·840$, $n_D =$ 1·4761 (*Wallach*, A. 272, 111);

Thujen: Sdp. 60—63° bei 14 mm; $d_{20} = 0·8408$, $n_D = 1·476$ (*Semmler*, B. XXV, 3346).

Bei der Oxydation des Thujons mit Kaliumpermanganatlösung entstehen zwei isomere Ketonsäuren (*Wallach*, A. 272, 112; *Semmler*, B. XXV, 3347), und zwar

α-Thujaketonsäure (α-Tanacetoketocarbonsäure), $C_9H_{15}O·COOH$:

Krystallisiert aus Wasser blättrig: Fp. 75—76°; löst sich in etwa 10 Th. kochenden Wassers (*Wallach*. l. c.); rhomboëdrische Blättchen: Fp. 74·5° (*Semmler*, l. c.).

β-Säure: Nadeln, Fp. 78—79°; löslich in 70 Th. kochenden Wassers (*Wallach*), krystallisiert aus Petroläther in Nadeln vom Fp. 78° und scheidet sich aus heissem Wasser beim Erkalten gewöhnlich in rhomboëdrischen Blättchen vom Fp. 74·5°, unter Umständen aber auch in Nadeln, aus: Die Blättchen und Nadeln scheinen zwei raumisomere Formen zu sein (*Semmler*, B. XXV, 3347; vergl. auch *Wallach*, A. 275, 176).

Mit Hydroxylamin liefern beide Säuren zwei isomere Ketoximsäuren:

α-Thujaketoximsäure (α-Tanacetketoximcarbonsäure),

$$C_7H_{14}\langle {C(NOH)CH_3 \atop COOH} :$$

Fp. 168° (*Wallach*, A. 172, 115), 168·5° (*Semmler*, B. XXV, 3348).

β-Ketoximsäure, Fp. 104—106° (*Wallach*), 103° (*Semmler*).

Tanacetketocarbonsäure wandelt sich durch Brom in alkoholischer Lösung um in

Tanacetogendicarbonsäure, $C_9H_{14}O$:

Fp. 141·5°, scheint auch in einer 2. flüssigen Form zu existieren (*Semmler*, B. XXV, 3349, 3513), beim Schmelzen dieser Säure mit Kalihydrat entsteht α-Isopropylbernsteinsäure (Fp. 114°), beim Destillieren mit Natronkalk

Tanacetophoron, $C_8H_{12}O$: Sdp. 89—90° bei 13 mm; $d_{20} = 0\cdot9378$, $n_D = 1\cdot4817$ (*Semmler*).

Beim Oxydieren des Thujons in alkalischer Lösung mit Brom entsteht eine Säure $C_{10}H_{16}O_4$, Fp. 146—147° (*Wallach*, (*Semmler*), A. 275, 180; cf. B. XXV, 3346).

Thujaketon, $C_9H_{16}O$:

Entsteht bei der trockenen Destillation sowohl der α-, wie der β-Thujaketonsäure (*Wallach*, A. 272, 116; 275, 165).

Sdp. 184—186°; $d_{20} = 0\cdot854$, $n_D = 1\cdot44104$ (*Wallach*).

Dasselbe liefert bei der Reduktion einen Alkohol $C_9H_{17}OH$ (Sdp. 185—186°).

Wird Tanaceton in zugeschmolzenen Röhren ca. 24 Stunden auf 280° erwärmt, so resultiert

Carvo-Tanaceton, $C_{10}H_{16}O$: Sdp. 226°; $d_{17} = 0\cdot9373$, $n_D = 1\cdot4835$ (*Semmler*, B. XXVII, 895).

Im Geruch kaum zu unterscheiden vom Carvon; mit Hydroxylamin liefert es ein

Oxim $C_{10}H_{16}NOH$: Fp. 92—93°; das durch Schwefelsäure in das Carvo-Tanaceton zurückverwandelt wird (*Semmler*).

Tetrahydro-Carvo-Tanaceton, $C_{10}H_{20}O$:

Entsteht aus Carvo-Tanaceton durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung.

Sdp. 219—220°; $d_{17} = 0 \cdot 9014$, $n_D = 1 \cdot 4685$; riecht nach Terpineol (*Semmler*, B. XXVII, 896).

Die Eigenschaften dieses Körpers fallen zusammen mit denen des Oxy-Hexahydro-Cymols von *Wallach.*

Konstitution des Tanacetons und seiner Derivate (*Semmler*, B. XXV, 3347, 3519).

```
    CH3               CH3 CH3            CH3 CH3
    |                 |   |                \ /
    CO                CO  CH               CH
    |                  \ / \               |
    C    CH3            C   CH3            C—COOH
H2C/|\C/           H2C/|             H2C/|
   | | | \CH3         |  |              |  |
H2C\| /CH2         H2C\ |             H2C\ |
    C                   C—COOH             C—COOH
    H                   H                  H
```

Tanaceton. Tanacetketocarbonsäure. Tanacetogendicarbons.

Vergl. indessen *Wallach's* Diskussion dieser Formeln (A. 275, 176 ff.).

Neuere Formeln *Semmler's* (B. XXVII, 896 ff.):

```
C3H7—CH           C3H7—C            C3H7—CH
   /  \              /  \              /  \
H2C    CH         H2C    CH         H2C    CH2
 |                 |      |          |      |
HC     CO         H2C    COH        H2C    CH(OH)
   \  /              \  //              \  /
    C                 C                 CH
   / \                |                 |
  H   CH3            CH3               CH3
```

Tanaceton. Carvo-Tanaceton. Tetrahydro-Carvo-Tanaceton.

Nach *Semmler* (B. XXVII, 897) sind Thujon und Tanaceton keineswegs für identisch zu halten; diesem Forscher ist es auch nicht gelungen, aus dem Thujon ein festes Oxim zu gewinnen: vergl. dagegen oben *Wallach's* Thujonoxim vom Fp. 54—55°.

Aliphatische Campher und Terpene.

l-Linalool, l-Licareol, Aurantiol, Lavendol, Nerolol, (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2713): $C_{10}H_{17}OH$.

Kommt vor im Linaloëöl (aus Bursera Delpechiana), im Bergamottöl, Petitgrainöl, Lavendelöl, sowie Neroliöl (*Semmler*, B. XXIV, 207; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXV, 1180; XXVI, 2711 ff.; *Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 603); in der Essence de Licari Kanali (*Morin*, C. r. 92, 998; *Barbier*, C. r. 114, 674).

Konstitution:

$$\text{I.}\quad CH_2 = \underset{\underset{(CH_3)_2}{|}}{\overset{\overset{(CH_3)_2CH}{|}}{C}} - CH = CH - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - CH_2OH$$

(für Licareol: *Barbier*, C. r. 116, 1063; weitere Formeln: *Barbier* und *Bouveault*, C. r. 118, 1208).

$$\text{II.}\quad CH_3 - \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH = CH - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - CH_2 - CH_2OH, \text{ oder}$$

$$\text{IIa.}\quad CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH_2 - CH = CH - \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - CH_2 - CH_2OH$$

(*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2715).

$$\text{III.}\quad CH_2 = \overset{\overset{CH_3}{|}}{C} - CH = CH - \overset{\overset{C_3H_7}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} - CH_2OH$$

(für Linalool: *Barbier*, Bl. [3] IX, 1003).

Nach *Barbier* sind Linalool und Licareol im Sinne der Formeln I und III verschieden:

l-Linalool: Sdp. 98—100° bei 14 mm, $d_0 = 0 \cdot 8869$; $(\alpha)_D^{23,4} = - 11 \cdot 91^0$ Bl. [3] IX, 1004).

Dessen Acetat, $C_{10}H_{17}O \cdot OCCH_3$: Sdp. $128 \cdot 5^0$ bei 14 mm, $d_0 = 0 \cdot 9402$, $n_r = 1 \cdot 4594$, — liefert beim Verseifen mit alkohol. Kali d-Rhodinol (vergl. i-Geraniol).

Licareol: Sdp. 198° bei 755 mm (*Morin*); 199—200° (*Barbier*, C. r. 114, 674).

$d_{15} = 0 \cdot 868$ (*Morin*); $d_0 = 0 \cdot 8819$, $d_{15 \cdot 4} = 0 \cdot 8662$ (*Barbier*). —

Brechungsindices: $n_r = 1 \cdot 4635$, $n_b = 1 \cdot 4775$ (*Barbier*).

Linksdrehend: $(\alpha)_D^{15} = - 19^0$ (*Morin*, C. r. 92, 998).
$(\alpha)_D^{15 \cdot 4} = - 18 \cdot 35^0$ (*Barbier*, C. r. 114, 674).

In Eisessiglösung addiert das Licareol 2 Mol. Brom unter Bildung des

Licareoltetrabromids, $C_{10}H_{18}Br_4O$, das eine klebrige Flüssigkeit darstellt (cf. *Semmler*, l. c., *Bertram* und *Walbaum*; *Barbier*, C. r. 116, 883).

Mit HCl giebt es ein inaktives

Dichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$ (*Morin*, C. r. 94, 733):

$d_{16} = 1 \cdot 069$ (*Morin*), $d_{19 \cdot 5} = 1 \cdot 0246$ (*Barbier*, C. r. 114, 674).

Sdp. 155—157° bei 30 mm (*Barbier*, ibid.).

Brechungsindices: $n_r = 1 \cdot 4789$, $n_b = 1 \cdot 4926$ (*Barbier*, ibid.).

Bei der Destillation mit Kalkhydrat giebt das Dichlorhydrat einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, Licaren genannt, vom Sdp. 168—172°, dessen $d_{18} = 0 \cdot 835$, derselbe ist inaktiv (*Morin*, C. r. 94, 733).

Wird das Dichlorhydrat mit einer Lösung von Kaliumacetat in Eisessig gekocht, oder wird das freie Licareol 8 Stunden auf 140—150° mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht

Licarylacetat, $C_{10}H_{17}O \cdot OC \cdot CH_3$:

Sdp. 105—108° bei 11 mm (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 598). Sdp. 241—243°; $d_0 = 0 \cdot 9298$ (*Barbier*, C. r. 114, 674); Sdp. 135° bei 21·5 mm; $n_r = 1 \cdot 4594$, $n_b = 1 \cdot 4743$ bei 19·5° (*Barbier*, C. r. 116, 1200; Bl. [3] IX, 811). Dieses Acetat ist schwach linkssdrehend:

für $l = 200$ mm, $(\alpha) = - 0 \cdot 53^0$ (*Barbier*, l. c.).

Ueber das Vorkommen von Linalylacetat und Formiat: *Schimmel* und Cie., Zb. 1893 I, 985.

Bei der Verseifung liefert das Acetat den Alkohol (Linalool, bezw. Licareol) unverändert zurück, d. h. ohne Veränderung seiner Eigenschaften und der optischen Aktivität (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 598); dagegen entsteht nach *Barbier* (l. c.) hierbei das stereoisomere d-Licarhodol (s. i-Geraniol). Es erklärt sich dieses vielleicht durch die Angabe von *Bouchardat* (C. r. 116, 1255), wonach der durch Kochen bei niederen Temperaturen gebildete Essigsäureester das unveränderte Linalool giebt, während, wenn bei der Acetylierung die Temperatur 100° übersteigt, bei nachheriger Verseifung der inaktive Alkohol (also Geraniol) regeneriert wird.

Licarylmethylat, $C_{10}H_{17}O \cdot CH_3$:

Sdp. 189—192° (*Barbier*, C. r. 114, 675).

Licaryläthylat, $C_{10}H_{17}O \cdot C_2H_5$:

Sdp. etwa 210° (*Barbier*, ib.).

Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht aus dem Linalool (Licareol) Citral (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 600), nach *Barbier* (C. r. 116, 883) jedoch ein Aldehyd, genannt Licareal (identisch mit Citral, cf. daher dieses).

Wird Linalool mit Ameisensäure auf 30° erwärmt, so tritt Wasserabspaltung ein und es entstehen aus diesem Alkohol der Fettreihe unter Ringschliessung 1) Terpinen (Sdp. 177—180°, charakter. Nitrit vom Fp. 155°), 2) Dipenten (Sdp. 180—182°; Tetrabromid vom Fp. 125°): erster Uebergang von einer Fettverbindung zu einem bekannten Terpen von gleichem Kohlenstoffgehalt, durch Ringschliessung bewerkstelligt (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 601. 1892).

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Licareol bei 150° entsteht neben dem Licarylacetat (s. o.) der Kohlenwasserstoff (vergl. auch S. 946).

Licaren, $C_{10}H_{16}$:

Sdp. 176—178° (*Barbier*, C. r. 114, 675; 116, 993).

$d_0 = 0 \cdot 8445$; $n_r = 1 \cdot 4741$, $n_b = 1 \cdot 4922$ bei 17° (*Barbier*, C. r. 116, 993).

Rechtsdrehend: $(\alpha)_D^{20 \cdot 2} = + 7 \cdot 85°$ (*Barbier*, ib.).

Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Licaren Terpenylsäure und Essigsäure; mit gasförmiger Salzsäure vereinigt sich Licaren zum

Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, welches inaktiv und identisch ist mit dem direkt aus Licareol erhaltenen Dichlorhydrat (s. o. p. 946).

Das Licaren addiert 2 Mol. Brom und liefert dabei

zwei Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$:

1) ein flüssiges,

2) ein festes Tetrabromid: Fp. 103—104° (*Barbier*, C. r. 116, 993). (Vergl. Limonentetrabromide, p. 333, 336, mit denen diese Körper *Barbier*'s vermutlich identisch sind).

Mit Nitrosylchlorid reagiert das Licaren unter Bildung von

Licarennitrosochlorid: $C_{10}H_{16}NOCl$,

krystallinisch, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali übergeht in Carvoxim vom Fp. 72° (s. bei Limonen — p. 335, 891 —) (*Barbier*, C. r. 116, 994. 1893).

Das Licaren ist nach *Barbier* (l. c.) ein aktives Limonen und die Konstitution desselben ist die folgende (*Barbier*, C. r. 116, 1064):

```
    CH3 CH3
      \ /
      C—H
       |
       C
     /   \
  HC       CH
  ||        |
  HC       CH2
     \   /
       C
     /   \
    H     CH3
```

$$
\text{Licareal:}\quad
\begin{array}{l}
\quad\ \ CH_3\ CH_3 \\
\qquad\ \diagdown\!\diagup \\
\qquad\ C{-}H \qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\
H_2C = C{-}CH = CH{-}C{-}CHO, \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ H
\end{array}
$$

$$
\text{Licarsäure:}\quad
\begin{array}{l}
\quad\ \ CH_3\ CH_3 \\
\qquad\ \diagdown\!\diagup \\
\qquad\ C{-}H \qquad\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\ \ | \qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\
H_2C = C{-}CH = CH{-}C{-}COOH \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ \ | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\ H
\end{array}
$$

(*Barbier*, C. r. 116, 1064).

Vergl. jedoch Citral p. 955, resp. Geraniumsäure p. 956, mit denen Licareal und Licarsäure identisch sind.

Coriandrol, d-Licareol, $C_{10}H_{18}O$:

Ist im Corianderöl (aus den Früchten von Coriandrum sativum) enthalten (*Kawalier*, J. 1852, 624; *Grosser*, B. XIV, 2485; *Semmler*, B. XXIV, 206).

Sdp. 85—90° bei 20 mm, 194—198° bei 760 mm (*Semmler*, l. c.)

Sdp. 92—93° bei 15·5 mm, oder 196—198° bei gewöhnlichem Druck; $d_0 = 0·8820$; $n_r = 1·4641$, $n_b = 1·4781$. (*Barbier*, C. r. 116, 1460).

Rechtsdrehend: $(\alpha)_D = +15·0°$ (*Barbier*, ib.)

Besitzt einen Geruch, der verschieden ist von dem des l-Licareols; die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten beider Licareole stehen einander sehr nahe: auch das

Coriandrol gibt ein flüssiges Tetrabromid; durch gemässigte Oxydation entsteht ein Aldehyd:

Coriandral, $C_{10}H_{16}O$; sowie eine Säure $C_{10}H_{16}O_2$, — welche beide mit den entsprechenden Derivaten des l-Licareols identisch zu sein scheinen (*Barbier*, C. r. 116, 1460). Vgl. Citral und Geraniumsäure, p. 955, 956.

Salzsäuregas liefert mit dem Coriandrol dasselbe flüssige Dichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, wie l-Licareol; Essigsäureanhydrid wirkt auf Co-

riandrol ein unter Bildung 1) eines Rechtslimonens, welches in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften identisch ist mit dem Licaren, 2) eines Acetats vom Sdp. 133—134° bei 21·5 mm, $d_0 = 0 \cdot 9368$, $n_r = 1 \cdot 4665$ und $n_b = 1 \cdot 4800$; aus diesem Acetat wird durch Verseifung ein isomerer Alkohol gewonnen (s. Licarhodol).

«Coriandrol besitzt eine identische Konstitution wie das l-Licareol, von dem es nur durch die Drehungsrichtung sich unterscheidet; man kann es demnach mit Recht als ein d-Licareol betrachten». (*Barbier*, C. r. 116, 1461).

Wird das Dichlorhydrat des Coriandrols in essigsaurer Lösung mit Kaliumacetat gekocht, so spaltet es sich in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$:

Sdp. 177—179°, inaktiv, der ein Tetrabromid $C_{10}H_{16}Br_4$ vom Fp. 123—124° gibt, d. h. identisch mit Dipenten ist (*Barbier*, Bl. [3] IX, 915).

i-Geraniol, $C_{10}H_{17}OH$.

Konstitution des i-Geraniols:

$$\text{I}\quad CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

(*Semmler*, B. XXIII, 1102; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2710).

$$\text{II}\quad CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH=CH-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{C}}}}-CH_2OH$$

(*Barbier*, Bl. [3] IX, 1006; C. r. 117, 120).

Geraniol kommt vor im indischen Geraniumöl (Palmarosaöl von Andropogon Schoenanthus L.) (*Jacobsen*, A. 157, 232), afrikanischen Geraniumöl (von Pelargonien) (*Gintl*, J. 1879, 941; *Barbier* und *Monnet*, C. r. 117, 1092), Citronellöl (*Schimmel* u. Cie., Bericht Oktober 1893); es entsteht aus Citral durch Reduktion (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2710). Ueber **Lemonal**, d. h. Geraniol aus Androp. Schoen., und dessen Verschiedenheit vom Geraniol: *Barbier Bouveault* (C. r. 118, 1154).

Geraniol ist nach *Bertram* und *Gildemeister* (J. pr. [2] 49, 185) der Hauptbestandteil des (türkischen und deutschen) Rosenöles, somit identisch mit dem **Rhodinol** von *Eckart* (Arch. d.

Pharmacie 229, 355; B. XXIV, 958; Ref. 4206), sowie mit dem **Roseol** von *Markownikoff* und *Reformatsky* (die die Formel $C_{10}H_{20}O$ aufstellen: J. pr. [2] 48, 293, cf. dazu: *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2714 Fussnote): dem gegenüber erhalten *Markownikoff* und *Reformatsky* (J. r. G. XXVI, 201) die Individualität ihres Roseols aufrecht.

Das beim Verseifen des Licarylacetats (s. Licareol) mittels alkoh. Kali erhaltene **d-Licarhodol** $C_{10}H_{17}OH$ von *Barbier* (C. r. 114, 675; 116, 1200, 1461; Bl. [3] IX, 811) ist nach *Bouchardat* (C. r. 116, 1254), sowie *Tiemann* und *Semmler* (B. XXVI, 2714) i-Geraniol, wogegen *Barbier* (cf. die zit. Stellen u. C. r. 117, 122) fortfährt, diesen Körper als ein neues Individuum zu betrachten. Die grundlegenden Arbeiten von *Bertram* und *Gildemeister* (J. pr. [2] 49, 192) widerlegen endgiltig die *Barbier*'sche Ansicht und erbringen den Beweis für die Identität des Licarhodols mit Geraniol.

Für das aus dem Rosenöl isolirte, sog. l-Rhodinol wurden folgende Konstitutionsformeln aufgestellt:

$$\text{I}\quad CH_2 = \underset{\underset{C_3H_7}{|}}{C}-CH = CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-CH_2OH$$

(*Eckart*, l. c.).

$$\text{II}\quad CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH = CH-\overset{\overset{C_3H_7}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-CH_2OH$$

(*Barbier*, Bl. [3] IX, 1006).

$$\text{III.}\quad CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C} = CH-CH = CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-CH_2-CH_2OH \quad \text{oder}$$

$$\text{IIIa.}\quad CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH = CH-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_2OH$$

(*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2715).

Nach Barbier (Bl. [3] IX, 1005) ist 1) das Geraniol die racemische stabile Modifikation des Rhodinols; neben dem l-Rhodinol aus Rosen nimmt *Barbier* noch ein d-Rhodinol (entstanden durch Verseifen des l-Linalool-Acetats, s. d.) an und stellt folgende Beziehungen auf: 2) l-Linalool repräsentirt die labile Form, deren stabile stereoisomere Konfiguration das d-Rhodinol ist; 3) d-Linalool — in seiner labilen Form unbekannt, seine stabile stereoisomere Modifikation ist das l-Rhodinol (*Barbier*, Bl. [3] IX, 1007). Ueber seine Licarhodole (l-Licarhodol wurde aus dem Acetat des Coriandrols, d-Licarhodol aus dem Acetat des d-Licareols gewonnen) macht *Barbier* (Bl. [3] IX, 918) die folgenden Annahmen: Licareol besitzt eine doppelte, optische und geometrische (maleïnoïde-fumaroïde) Isomerie; es existiert in vier Modifikationen und zwar 1) als unbeständiges l-Licareol (aus dem Oel von Licari Kanali), das in sein stabiles Stereoisomeres, das d-Licarhodol, übergeht; 2) als unbeständiges d-Licareol oder Coriandrol, dessen stabile Form das l-Licarhodol ist. —

A. Konstanten des l-Rhodinols (bezw. Roseols):

1) Aus deutschem Rosenöl: $d_{15} = 0 \cdot 8838$; Sdp. 216°, bezw. 110—120° bei 12 mm; $(\alpha)_D = -2 \cdot 8°$

Aus türkisch. Rosenöl: $d_{15} = 0 \cdot 8804$; Sdp. 216°, bezw. 112—120° bei 12 mm; $(\alpha)_D = -2 \cdot 7°$
$n_r = 1 \cdot 4710$

Eckart, (Archiv d. Pharmac. 229, 355).

2) Aus bulgar. Rosenöl: $d_{20} = 0 \cdot 8785$, Sdp. 224·7°, $n_D = 1 \cdot 4702$
$(\alpha)_D = -3.22°$

(*Markownikoff* und *Reformatsky*, J. pr. [2] 48, 299 ff.).

3) Aus türk. Rosenöl: $d_0 = 0 \cdot 8896$, Sdp. 124—125° bei 16 mm
$n_r = 1 \cdot 4653$; $(\alpha)_D = -2 \cdot 6°$

Barbier, (Bl. [3] IX, 1002; cf. auch C. r. 117, 177).

4) Aus türk. Rosenöl: $d_0 = 0 \cdot 8896$; Sdp. 124° bei 14 mm;
$(\alpha)_D = -2.5°$

Aus französ. Geraniumöl: $d_0 = 0.8886$; Sdp. 124° bei 14 mm;
$(\alpha)_D = -2 \cdot 5°$

Monnet und *Barbier* (C. r. 117, 1093).

B. Konstanten des d-Rhodinols (aus l-Linalool-Acetat):

Sdp. 123° bei 14 mm, $d_0 = 0 \cdot 9021$, $(\alpha)_D = +1 \cdot 9°$
(*Barbier*, Bl. [3] IX, 1004).

C. d-Licarhodol:

Sdp. 226—227° (C. r. 114, 675), 122° bei 19 mm (C. r. 116, 1200), 126° bei 17 mm (Bl. [3] IX, 811), d_0 = 0·8956 (Bl. [3] IX, 811). Rechtsdrehend (*Barbier*, Bl. [3] IX, 811), linksdrehend (*Barbier*, C. r. 116, 1200, 1461)!

D. l-Licarhodol:

Sdp. 124° bei 16 mm, d_0 = 0·8992; linksdrehend (*Barbier*, C. r. 116, 1461; Bl. [3] IX, 916).

E. Geraniol:

Inaktiv (*Jacobsen*, A. 157, 234; *Gintl*, J. 1879, 941; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2710; *Barbier*, C. r. 117, 122); schwach linksdrehend (*Gladstone*, J. 1863, 546; *Barbier*, Bl. [3] IX, 1005).

Sdp. 120·5—122·5 bei 17 mm (*Semmler*, B. XXXIII, 1100; B. XXVI, 2711), 126° bei 16 mm (Bl. [3] IX, 1005), oder 232—233° (A. 157, 234).

d_0 = 0·9012 (C. r. 117, 122), d_{20} = 0·8894 (B. XXIII, 1101), d_{21} = 0·8813 (A. 157, 234).

n_D = 1·4766 (B. XXIII, 1101); n_r = 1·4750, n_b = 1·4904 (Bl. [3] IX, 1005).

Bertram und *Gildemeister* (J. pr. [2] 49, 193) geben für das aus verschiedenem Material isolirte Geraniol folgende Konstanten:

Geraniol aus	Sdp. in Vac.	Sdp. bei 756 mm	$(\alpha)_D$	d_{15}	n_D bei 15°
1) Palmarosa-Oel (Andropogon)	107·4—108·2° bei 8 mm	229—230°	0°	0·8834	1·4786
2) Geranium-Oel (Pelargoninm)	109—109·5° bei 9 mm	228·5—229·5°	0°	0·8801	1·4766
3) Türk. Rosenöl	106·8—107·6° bei 8 mm	229—230°	0°	0·8817	1·4771
4) Deutsches Rosenöl	107—107·6° bei 8 mm	229—230°	0°	0·8829	1·4773
5) Citronellöl	106·5—107° bei 8 mm	229—230°	0°	0·8826	1·4766
6) Linalool (Licarhodol)	110—111·2° bei 9 mm	229—230·5°	0°	0·8830	1·4786

Die Konstanten der verschiedenen Geraniole sind praktisch identisch, die Schwankungen in den Dichten rühren von der leichten Oxydierbarkeit des Geraniols an der Luft her, wobei das spezifische Ge-

wicht sowie der Siedepunkt ansteigen. Ausser der Uebereinstimmung der verschiedenen Gerianole in ihren physikalischen Eigenschaften zeigen sie auch Identität in Bezug auf ihren Geruch, Geschmack, ihre Löslichkeit u. a. (*Schimmel* u. Cie., Bericht vom April 1894 p. 48). Das Gleiche gilt vom chemischen Verhalten:

Rhodinol gibt bei der Behandlung mit wasserentziehenden Agentien — Phosphorsäure, Salzsäuregas — Dipenten (*Eckardt*, Arch. Pharmacie, 229, 382; *Barbier*, C. r. 117, 121; *Monnet* und *Barbier*, C. r. 117, 1094); bei der Einwirkung von konzentrierter oder etwas verdünnter Ameisensäure entsteht Terpinen (*Bertram* und *Gildemeister*, J. pr. [2] 49, 194). Bei der Oxydation mit Chromsäure geht Rhodinol über in einen Aldehyd Rhodinol $C_{10}H_{16}O$ und eine Säure Rhodinolsäure $C_{10}H_{16}O_2$ (*Eckart*), die identisch mit den analogen Oxydationsprodukten des Geraniols, d. h. mit Citral und Geraniumsäure sind (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2714 f.); vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat führt fast quantitativ vom Geraniol zu Isovaleriansäure (*Semmler*, B. XXIII, 1102; cf. auch *Jacobsen*, A. 157, 235; *Eckart*, B. XXIV, 4207).

Mit rauchender Salzsäure liefert Rhodinol

Rhodinolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, flüssig (*Eckardt*) oder

Rhodinoldichlorhydrat $C_{10}H_{18}Cl_2$, Sdp. 145—147° bei 18 mm, d_0 — 1·054 (*Barbier*, Bl. [3] IX, 1001). Bei der Einwirkung von Salzsäuregas entsteht aus Geraniol

Geraniolchlorid $C_{10}H_{17}Cl$, flüssig, inaktiv, $d_{20} = 1 \cdot 020$ (*Jacobsen*, A. 157, 236), oder

Geranioldichlorhydrat, $C_{10}H_{18}Cl_2$: Sdp. 142—143° bei 16 mm (*Barbier*, C. r. 117, 121); sowohl Rhodinol- wie Geranioldichlorhydrat geben beim Kochen mit Natriumacetlösung Dipenten $C_{10}H_{16}$ (*Barbier*).

Beim Kochen des Geraniols mit Essigsäureanhydrid bei 150° entsteht Geraniolacetat (*Schimmel* u. Cie., Bericht v. April 1893).

Geranyl-Acetat, $C_{10}H_{17}O . OC . CH_3$:

Sdp. 129—130° bei 14·5 mm; $d_0 = 0 \cdot 9388$; durch Verseifen des Acetats mit alkoholischem Kali erhält man unverändertes Geraniol zurück (*Barbier*, C. r. 117, 121). —

Wird Geraniol mit Chromsäuregemisch oxydirt, so entsteht (*Semmler*, B. XXIV, 201; cf. XXVI, 2719) der zugehörige Aldehyd:

i-Citral, $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-COH$

(*Semmler*, B. XXIV, 204; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI. 2709; Bl. [3] IX, 979; cf. *Barbier* und *Bouveault*, C. r. 118, 1050).

Syn. Rhodinal, Licareal, Coriandral.

Dasselbe Citral bildet sich bei der Oxydation des Linalools (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 599; cf. B. XXVI, 2713), des Coriandrols (*Barbier*, C. r. 116, 1460; cf. B. XXVI, 2713), des Licareols (*Barbier*, C. r. 116, 883; cf. B. XXVI, 2711, 2715), des Rhodinols (*Eckart*, B. XXIV, 4207; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2714).

»Die stete Bildung des inaktiven Citrals auch aus den optisch aktiven Alkoholen scheint eine Neigung der doppelten Bindungen zur Wanderung nach dem mit Sauerstoff beladenen, elektronegativen Ende des Moleküls anzudeuten.« (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2715.)

Das Citral bildet ausserdem den wichtigsten Bestandteil des Citronenöls, Lemongrassöls u. a. (*Schimmel* u. Cie., Bericht vom Oktober 1888, April 1891).

Dieses natürliche Citral hat folgende Konstanten:

Sdp. 105—107° bei 10 mm; $d_{15} = 0\cdot899$, $n_D = 1\cdot489$; inaktiv: (*Bertram* und *Walbaum*. J. pr. [2] 45, 600).

Sdp. 110—112° bei 12 mm; $d_{15} = 0\cdot8972$, $n_D = 1\cdot4931$ }
117—119° bei 20 mm; $d_{22} = 0\cdot8844$, $n_D = 1\cdot4861$ } inaktiv:
(*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2709 f.).

Für das Licareal fand *Barbier* (C. r. 116, 883):

Sdp. 224—226°, bezw. 118—120° bei 20 mm; $d_0 = 0\cdot9119$; $n_r = 1\cdot4736$, $n_b = 1\cdot4907$ bei 17·8°. Inaktiv.

Für das Coriandral (*Barbier*, C. r. 116, 1460):

Sdp. 113—115° bei 15 mm, $d_0 = 0\cdot9088$,

Für den Aldehyd aus Linalool (*Bertram* und *Walbaum*, J. pr. [2] 45, 600):

Sdp. 105—107° bei 10 mm; $d_{15} = 0\cdot898$, $n_D = 1\cdot495$; inaktiv.

Für Rhodinal gibt *Eckart* (Arch. der Pharmacie, 229, 355 ff.):

$d_{15\cdot5} = 0\cdot8984$, $n_D = 1\cdot482$.

Citraloxim, $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH = CH-C(CH_3) = CH-CH = NOH$

syn. Licarealoxim (*Barbier*).

Sdp. 143—145° bei 12 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9386$, $n_D = 1 \cdot 51433$. (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2716).

Sdp. 150° bei 15 mm (*Barbier*, C. r. 116, 884). Verliert bei der Destillation an der Luft Wasser und geht in Geraniumsäurenitril (s. d.) über.

Citral-Phenylhydrazon, $C_{10}H_{16} = N_2HC_6H_5$:

Rotes Oel. (B. XXVI, 2716).

Citral-Anilid, $C_{10}H_{16}NC_6H_5$:

Gelbes bei 200° (20 mm Druck) siedendes Oel (B. XXVI, 2716).

Geraniumsäurenitril, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CN$

syn. Licarsäurenitril (*Barbier*).

Entsteht beim Kochen des Citraloximes (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (*Barbier*, C. r. 116, 884; *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2717).

Sdp. 137—138° bei 15 mm (*Barbier*, l. c.).

Sdp. 110° bei 10 mm; $d_{20} = 0 \cdot 8709$, $n_D = 1 \cdot 4759$ (*Tiemann* und *Semmler*).

Geraniumsäure, $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$

Syn. Licarsäure (*Barbier*), Rhodinolsäure (*Eckart*).

Dieselbe bildet sich durch direkte Oxydation des Citrals mit Wasser und Silberoxyd (*Semmler*, B. XXIV, 203), des Licareols mit Kaliumpermanganat *Barbier* (C. r. 116, 884), des Rhodinols mit Chromsäurelösung (*Eckart*, B. XXIV, 4207); bequemer lässt sie sich erhalten aus dem Nitril (Licarsäurenitril; *Barbier*, C. r. 116, 884; Geraniumsäurenitril: *Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2718) durch Kochen mit alkoholischem Kali.

Flüssig. Sdp. 153° bei 13 mm; $d_{20} = 0 \cdot 964$, $n_D = 1 \cdot 4797$ (B. XXVI, 2718).

Wird die Geraniumsäure unter Atmosphärendruck der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff C_9H_{16}.

Geraniolen, $CH_2 : C(CH_3) . CH : CH . CH_2 . CH(CH_3) . CH_3$

Sdp. 142—143°; $d_{20} = 0 \cdot 757$, $n_D = 1 \cdot 4368$. (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2724); vereinigt sich mit 4 Atomen Brom.

Wird Geraniumsäure bei niederer Temperatur mit 65—70-prozentiger Schwefelsäure gekocht, so geht sie über in

Isogeraniumsäure,

```
        CH3 CH3
          \/
          C
         / \
     H2C     CH·COOH
      |       |
     HC       CH·CH3
       \\   /
         CH
```

Fp. 103·5°, Sdp. 138° bei 11 mm (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2726).

Die Isogeraniumsäure nimmt in Chloroformlösung 1 Mol. Brom auf unter Bildung von

Isogeraniumsäuredibromid,

```
          CH3 CH3
            \/
            C
           / \
       H2C     CH·COOH
               |
    Br·HC      CH·CH3
          \   /
            C
           / \
          H   Br
```

Fp. 121° (B. XXVI, 2726).

Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganatlösung unter Eiskühlung geht die in Soda gelöste Isogeraniumsäure über in

Dioxydihydroisogeraniumsäure,

```
          CH3 CH3
            \/
            C
           / \
      H2C      CH·COOH
       |        |
  HO·HC        CH·CH3
         \   /
           C
          / \
         H   OH
```

Fp. 195—196° (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2727).

Behandelt man das Geraniumsäurenitril (s. o.) bei niedriger Temperatur mit 70 prozentiger Schwefelsäure, so wandelt es sich um in

Isogeraniumsäurenitril,

```
        CH3 CH3
          \/
          C
         / \
    H2C      CH·CN
     |        |
    HC       CH·CH3
      \\   /
        CH
```

Sdp. 87—88° bei 11 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9208$, $n_D = 1 \cdot 4734$ (B. XXVI, 2727); durch Verseifen desselben erhält man die Isogeraniumsäure.

Auch das Geraniolen (s. o.) wird von verdünnten Säuren invertiert in einen cyklischen Kohlenwasserstoff, das

Isogeraniolen,

```
        CH3 CH3
          \/
          C
         / \
    H2C      CH2
     |        |
    HC       CH·CH3
      \\   /
        CH
```

Sdp. 138—140°; $d_{22} = 0 \cdot 7978$, $n_D = 1 \cdot 4434$ (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2728).

Wird die Oxydation des Geraniols (bezw. Citrals) unter anderen Bedingungen durchgeführt, so entstehen weitergehende Oxydationsprodukte:

Dimethyloctendiolsäure, Methylheptenol, Methylheptenon u. a. (*Tiemann* und *Semmler*, B. XXVI, 2718—2724, sowie *Barbier* und *Bouveault*, C. r. 118, 983, 1050, 1154, 1208).

i-Pseudoionon, $CH_3 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot \underset{CH_3}{C} : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$

Entsteht durch Kondensation des Citrals (s. o.) mit Aceton in gesättigter Barytlösung (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2692).

Sdp. 143—145° bei 12 mm Druck; $d_{20} = 0 \cdot 9044$, $n_D = 1 \cdot 5275$.

Das Pseudoionon geht beim Behandeln mit wässriger Schwefelsäure (in Gegenwart von Glycerin) über in das isomere

i-Ionon,

```
              CH3 CH3
                \ /
                 C
       H2C /   \ CH · CH : CH · CO · CH3
           |     |
        HC         CH · CH3
              \ /
               CH
```

$C_{13}H_{20}O$,

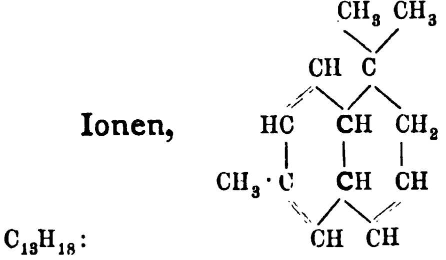
Konstitution: *Tiemann* und *Krüger* (B. XXVI, 2700; Bl. [3] IX, 986).

Sdp. 126—128° bei 12 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9351$, $n_D = 1 \cdot 507$ (B. XXVI, 2693).

Der Geruch des Ionons ist milder als der des Irens und erinnert mehr an den blühender Veilchen (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2706). Physiol. Wirkung, cf. B. XXVI, 2708.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff verliert Ionon 1 Mol. Wasser und liefert den Kohlenwasserstoff

Ionen,



$C_{13}H_{18}$:

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2701; C. r. 117, 551.

Fp. 106—107° bei 10 mm; $d_{20} = 0\cdot9338$, $n_D = 1\cdot5244$ (B. XXVI, 2694).

Das **Ionen** ist strukturisomer mit dem **Iren** (s. u. p. 962); es verharzt an der Luft und nimmt in essigsaurer Lösung begierig Brom auf.

Bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mit Chromsäure entstehen aus dem Ionen folgende 3 Körper:

1) **Iongenogonsäure**, $C_{13}H_{14}O_3$,

$$H_3C\cdot C_6H_3\langle \overset{C(CH_3)_2}{\underset{CO}{\diamond}} \rangle CH\cdot COOH.$$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2703.

Fp. 237° (B. XXVI, 2695).

Bei weiterer Oxydation liefert diese Säure Ioniregentricarbonsäure, Ionegendicarbonsäure, Ionegenontricarbonsäure (s. d. u.).

2) **Ionegendicarbonsäure**, $C_{12}H_{14}O_4$:

$$H_3C\cdot C_6H_3\left\langle \begin{matrix} C(CH_3)_2\cdot COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2704.

Fp. 130—131°; beim Schmelzen entsteht

Ionogendicarbonsäureanhydrid, $C_{12}H_{12}O_3$: Fp. 105° (B. XXVI, 2695).

Die Ionegendicarbonsäure geht bei der Oxydation mit Chamäleonlösung glatt in Ioniregentricarbonsäure über (B. XXVI, 2696).

3) **Ionegenalid**, $C_{12}H_{14}O$,

$$C_{10}H_{12}\langle \overset{CH\cdot OH}{\underset{CO}{\diamond}} \rangle O$$

Fp. 175°; wird in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu Ionegendicarbonsäure oxydiert (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2697). —

Durch direkte Oxydation des Ionens mit alkalischer Permanganatlösung erhält man

Ionegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$:

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ HO_2C \cdot C_6H_3\langle \ \rangle CO \cdot COOH. \\ COOH \end{array}$$

(*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2703).

Die Ionegenontricarbonsäure enthält 2 Mol. Krystallwasser, welche fest gebunden sind; die krystallwasserhaltige Säure schmilzt bei 140—145°, wird um 150° wieder fest, sintert zwischen 199—201°, um gegen 207—208° niederzuschmelzen; sie geht dabei über in das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure (B. XXVI, 2698).

d-Iron, $C_{13}H_{20}O$

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ HC \diagup \quad \diagdown CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \| \qquad\qquad | \\ CH \diagdown \quad \diagup CH \cdot CH_3 \\ CH_2 \end{array}$$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705; Bl. [3] IX, 986.

Das Iron ist strukturisomer mit dem Ionon (s. o. p. 959); es unterscheidet sich von dem letzteren durch die Stellung der Aethylenbindung in dem geschlossenen, an einem Kohlenstoffatom dimethylierten Atomring.

Das Iron ist das wohlriechende Prinzip der Veilchen, bezw. der Iriswurzel (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2675), aus denen es mittels Extraktion isoliert wurde.

Sdp. 144° bei 16 mm; $d_{20} = 0 \cdot 939$, $n_D = 1 \cdot 50113$ (B. XXVI, 2680).

Rechtsdrehend. $(\alpha)_D =$ ca. $+ 42 \cdot 6^0$ (B. XXVI, 2680).

Im Geruch ist das Iron nahezu gleich dem synthetischen Ionon; auch in physiologischer (unschädlicher) Wirkung sind sie gleich (B. XXVI, 2708).

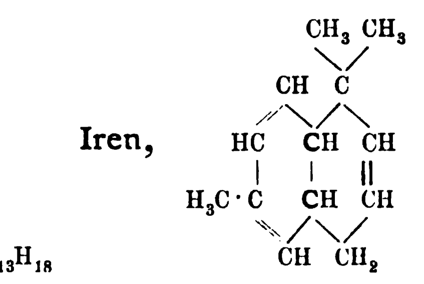
Ironoxim, $C_{13}H_{20}NOH$:

Fest. Fp. 121·5°; daneben entstehen isomere, ölige Oxime (B. XXVI, 2680).

Das feste Ironoxim regeneriert unverändertes Iron.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure spaltet das Iron eine Molekel Wasser ab und geht über in einen Kohlenwasserstoff (B. XXVI, 2682):

Iren,



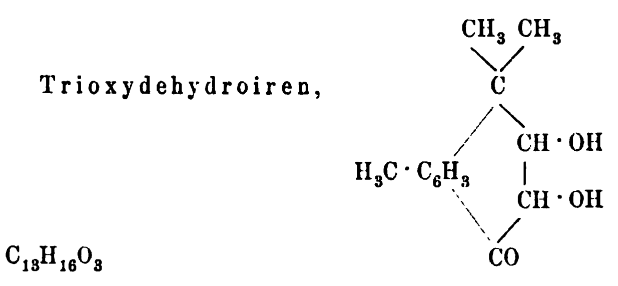
$C_{13}H_{18}$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705.

Sdp. 113—115° bei 9 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9402$, $n_D = 1 \cdot 5274$ (B. XXVI, 2682).

Durch Oxydation des Irens in essigsaurer Chromsäurelösung entsteht (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2683)

Trioxydehydroiren,



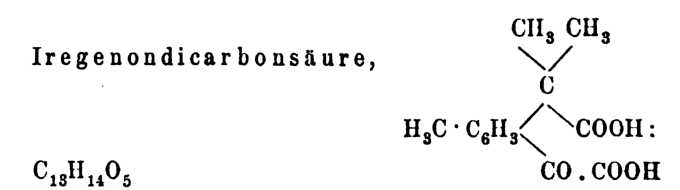
$C_{13}H_{16}O_3$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705.

Fp. 154—155° (B. XXVI, 2684).

Durch Oxydation des in Sodalösung befindlichen Trioxydehydroirens mit stark verdünnter Permanganatlösung entsteht

Iregenondicarbonsäure,



$C_{13}H_{14}O_5$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705, cf. 2688.

Fp. 227°.

Iregenontricarbonsäure,

$$C_{13}H_{12}O_7 \qquad \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ HOOC\cdot C_6H_3\langle \quad \diagdown COOH \\ CO\cdot COOH \end{array}$$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705, 2688.

Iregenontricarbonsäure entsteht aus der Iregenondicarbonsäure, sowie dem Trioxydehydroiren durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2684).

Krystallwasserhaltig, wird bei 110° wasserfrei und schmilzt bei 227° unter Aufbrausen und Zersetzung (B. XXVI, 2685).

Ihr Trimethylester $C_{10}H_9O(COOCH_3)_3$ schmilzt bei 127—128° (l. c.).

Ioniregentricarbonsäure,

$$C_{12}H_{12}O_6 \qquad \begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ HOOC\cdot C_6H_3\langle \quad \diagdown COOH \\ COOH \end{array}$$

Konstitution: *Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2705, 2689.

Diese Säure entsteht immer als Endprodukt, wenn man Iren zuerst mit schwachen und sodann mit starken Oxydationsmitteln behandelt, oder wenn man Trioxydehydroiren, Iregenondicarbonsäure oder Iregenontricarbonsäure energisch oxydiert (*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2685); sie kann auch erhalten werden durch progressive Oxydation des Ionens (s. d.) oder der Ionegenontricarbonsäure (s. d.) (B. XXVI, 2698).

Die Säure ist sehr beständig gegen Reagentien; bei 150° verliert sie 1 Mol. H_2O und giebt das Anhydrid (s. u.); ihr Trimethylester $C_9H_9(COOCH_3)_3$ schmilzt bei 93°.

Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure,

$$C_{12}H_{10}O_5 = C_9H_9\begin{cases} CO \\ CO \\ COOH \end{cases} \!\!> O$$

Es entsteht beim Schmelzen der Säure (s. o.); ferner entsteht es aus der Iregenontricarbonsäure (s. o.) beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Verlust von Kohlenoxyd und Wasser (B. XXVI,

2685), auf die gleiche Weise auch aus der Ionegenontricarbonsäure (B. XXVI, 2698).

Fp. 214°. (B. XXVI, 2686.)

Imidsäure aus Ioniregentricarbonsäure,

$$C_{12}H_{11}NO_4 = C_9H_9 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} \!\!> NH \quad \text{mit} \quad -COOH$$

Entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes der Säure im Kohlensäurestrome und schmilzt über 300° (B. XXVI, 2687). Das Silbersalz dieser Imidsäure liefert bei der trockenen Destillation

Dimethylhomophtalsäureimid, $C_6H_4 \begin{cases} C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CO \end{cases} \!\!> NH$

(*Tiemann* und *Krüger*, B. XXVI, 2687; vergl. *S. Gabriel*, B. XX. 1198).

Fp. 118° (*Tiemann* und *Krüger*).

d-Citronellal, Citronellon, $C_{10}H_{18}O$:

Gehört zu den olefinischen Campherarten; wahrscheinliche Formel dieses Aldehyds:

$$CHO-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

(*Semmler*, B. XXVI, 2258; cf. auch B. XXIV, 209).

Kommt vor im Citronellaöl, deutschen Melissenöl u. a. (*Schimmel* und Cie.; *Dodge*, B. XXIII, Ref. 175; XXIV, Ref. 90; *Cremers*, B. XXV, Ref. 644).

Sdp. 202—207°; $d_{25} = 0 \cdot 8509$ (*Dodge*, B. XXIII, Ref. 175), $(\alpha)_D = + 4 \cdot 8°$ (*Dodge*, B. XXIV, Ref. 90).

Sdp. 204—209°; $d_{15} = 0 \cdot 8681$, $n_D = 1 \cdot 4601$ (*Semmler*. B. XXIV, 209). Aktiv (*Semmler*, ib.).

Citronellaloxim, $C_{10}H_{18}:NOH$:

Sdp. 135—136° bei 14 mm; $d_{20} = 0 \cdot 9055$, $n_D = 1 \cdot 4763$ (*Semmler*, B. XXVI, 2255).

Dasselbe geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid über in das

Nitril des Citronellaaldehyds, $C_9H_{17}.CN$:

Sdp. 94° bei 14 mm; $d_{20} = 0 \cdot 8645$, nD = 1·4545 (B. XXVI, 2256).

Durch Verseifen des Nitrils (B. XXVI, 2256), sowie durch Oxydation des Citronellals mit Silberoxyd (B. XXIV, 208) entsteht die Citronellasäure $C_9H_{17}COOH$:

Sdp. 143·5° bei 10 mm, oder 257° bei gewöhnlichem Druck; $d_{20} = 0 \cdot 9308$, nD = 1·4545 (B. XXVI, 2256).

Bei der Oxydation der Citronellasäure mit Kaliumpermanganat resultirt

Dihydroxycitronellasäure, $C_{10}H_{18}O_2(OH)_2$:

Oel, das nicht krystallisiert und nicht zur Lactonbildung neigt (B. XXVI, 2256). Bei weiterer Oxydation der Dihydroxycitronellasäure mit Chromsäuregemisch bildet sich

Citronellapimelinsäure, $C_7H_{12}O_4$:

Fp. 82—83°; dieselbe ist trotz des nahen Schmelzpunkts nicht identisch mit der Pulegonpimelinsäure (β-Methyladipinsäure, Fp. 85°). (*Semmler*, B. XXVI, 2257).

Diese Derivate des Citronellals sind sehr ähnlich den vom Menthonitril (s. p. 899) sich ableitenden Körpern, jedoch nicht identisch mit denselben (*Wallach*, A. 278, 321).

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$:

Glucosid der Veilchenwurzel. Spaltet sich in d-Glucose und Irigenin $C_{18}H_{16}O_8$, das letztere enthält zwei durch Acyle leicht vertretbare Wasserstoffatome und spaltet sich durch Alkalien in eine Oxysäure $C_{10}H_{12}O_5$ (Iridinsäure) und ein Phenol $C_7H_8O_4$ (Iretol); die Iridinsäure liefert durch Kohlensäureabspaltung das Phenol $C_9H_{12}O_3$ (Iridol). Eigenschaften und Konstitution der aufgeführten Körper und ihrer Derivate: *G. de Laire* und *F. Tiemann* (B. XXVI, 2010—2044; C. r. 117, 438).

S. 405. Santonin hat nach *Klein* (Arch. d. Pharm. 231, 695 ff., vergl. noch: l. c. 213; B. XXV, 3317; XXVI, 2507) die folgende Konstitution:

```
        CH3
        |      H
        C   H  C
      / | \  / | \
  H2C   |   C  |   CH——— ———O
   |    |   |  |   |        |
  H2C   |   C  |   CH . CH2 . CO . CO
      \ | /  \ | /
        C   H  C
        |      H
        CH3
```

(Vergl. dazu *Andreocci* (B. XXVI, 2985), *Grassi-Cristaldi* (B. XXVI, 2988), *Canizzaro* (B. XXVII, 530; Rndct. d. R. Acad. dei Linc. 1894 I, 150).

S. 406. Weitere Litteratur:

Ueber die fumaroide und maleïnoide Form einiger Santoninderivate: *Grassi-Cristaldi* G. XXIII [1] 65; cf. 58; 306; [2] 548; B. XXVI, 2988.

Canizzaro und *Gucci* (G. XXIII [1] 286), *Canizzaro* (B. XXVI, 2311; XXVII, 530: Konstitution des Santonins).

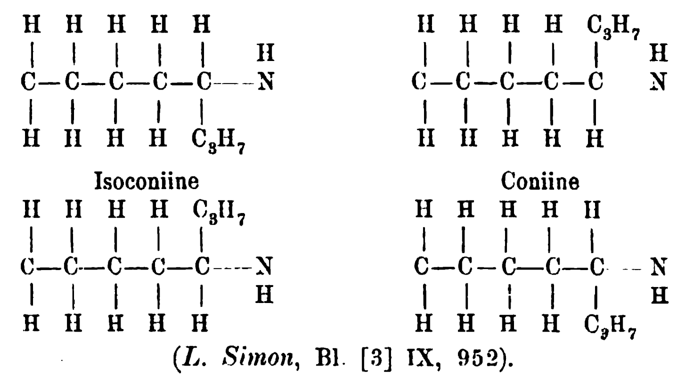
Francesconi (G. XXIII, [2] 457.

Andreocci (G. XXIII [2] 551; Isomeres des Santons und der Santonigsäure: G. XXIII [2] 468); B. XXVI, 1373, 2985.

S. 407. Ueber die Stellungsnahme von *Claus* zu den Anschauungen von *Hantzsch*, vergl. *Claus*: »Zur Charakteristik der sogenannten Stereochemie des Stickstoffs« (J. pr. [2] 46, 546).

S. 409. Die von Ladenburg entwickelte Hypothese kann durch das Experiment kontrolliert werden; es erscheint nicht unmöglich, Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs, die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, in optisch aktive Komponenten zu spalten. Nach dieser Richtung liegen schon die bereits zitierten, jedoch negativen Resultate vor von *Kraft*, *Behrend* und *König*, sowie von *Ladenburg* selbst. Hieraus könnte geschlossen werden, dass die Hypothese eines asymmetrischen, dreiwertigen Stickstoffs mit optisch aktiven Eigenschaften nur eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt, — dabei ist jedoch zu erwägen, dass die Spaltungsversuche von Substanzen mit unzweideutig asymmetrischen Kohlenstoffatomen auch sehr oft negativ verlaufen sind (z. B. *Kraft*, B. XXIII, 2783; *Bischoff* und *Walden*, B. XXII. 1822 XXIII, 1957; *Bischoff*, B. XXIV, 1068; *Walden*, Ph. Ch. VIII, 472). Indessen sind auch vom rein theoreti-

schem Standpunkt aus Einwände gegen die *Ladenburg*'sche Hypothese erhoben worden. *L. Simon* (Bl. [3] IX, 949; vergl. X, 759, — dazu *Ladenburg* IX, 801) hat die beim Piperidinring vorkommenden Möglichkeiten eingehend erörtert und kommt zu folgendem Schlusssatz: »beim dreiwertigen asymmetrischen Stickstoff kann nur dann optische Isomerie auftreten, wenn in der Molekel schon ein asymmetrisches C-Atom vorhanden ist, oder mit andern Worten: Die Asymmetrie des Stickstoffs kann nur modifizieren die durch ein vorhandenes asymmetrisches Kohlenstoffatom schon hervorgerufene optische Aktivität, nicht aber eine solche erzeugen.« Die Isomerie der Coniine und Isoconiine erklärt sich nach *Simon* durch die Annahme, dass das mit dem Stickstoff verbundene Wasserstoffatom zwei Gleichgewichtslagen in Bezug auf den Ring einnehmen kann, was durch die folgenden Formeln verbildlicht wird (die Ringe sind an einer Stelle durchbrochen gedacht):



(*L. Simon*, Bl. [3] IX, 952).

Ladenburg (B. XXVII, 853) hat zur Prüfung seiner Hypothese neuerdings auch das Tetrahydroisochinolin — das kein asymmetrisches C-Atom besitzt — mit Hilfe des Bitartrats zu spalten versucht, jedoch ebenfalls mit negativem Resultat. Die bisher gewonnenen rein negativen Versuche veranlassten nun *Ladenburg*, neue positive Gründe für die Existenz der Isoverbindungen als selbständiger Individuen beizubringen, was ihm denn auch thatsächlich gelungen ist.

S. 415. d-α-Pipecolin ($(\alpha)_D = + 36 \cdot 4^0$) gab bei der Methylierung ein

d-ν-Methyl-α-pipecolin vom Sdp. 128—131°, $d_{16} = 0 \cdot 825$, $(\alpha)_D = + 64, 99^0$ (*Ladenburg*, B. XXVII, 855); l-α-Pipecolin ($(\alpha)_D = - 17 \cdot 4^0$) gab hierbei

l-ν-Methyl-α-pipecolin: $(\alpha)_D^{16} = - 33 \cdot 6^0$. (*Ladenburg*, ib.)

β-Pipecolin: Das i-β-Pipecolin vom Sdp. 124—126° wurde in das Bitartrat verwandelt: bei der Krystallisation durch Eindampfen auf dem Wasserbade resultierte die inaktive Base, beim Krystallisieren bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein Bitartrat vom Fp. 170—172° erhalten (Krystallform des Bitartrats: B. XXVII, 76, 1409), aus welchem l-β-Pipecolin isolirt wurde: Sdp. 124°; $(\alpha)_D = -3\cdot98°$. (*Ladenburg*, B. XXVII, 76).

i-Tetrahydrochinaldin: Sdp. 250° (corr), $d_{16/4^0} = 1\cdot042$, lieferte beim fraktionirten Krystallisieren schliesslich ein Bitartrat vom Fp. 94°, aus welchem ein

d-Tetrahydrochinaldin mit $(\alpha)_D^{16} = +55\cdot99°$ gewonnen wurde (*Ladenburg*, B. XXVII, 78).

S. 416.

d-Coniin: $[\alpha]_D = +15\cdot6°$ nach *Schiff* (*Landolt*, B. XXVII, 1364); $[\alpha]_D^{19} = +19\cdot5°$ (*Landolt*, l. c.). Sdp. 166—167°; $(\alpha)_D^{20} = +15\cdot6°$ (*Ladenburg*, B. XXVII, 859).

Sdp. 166·9° (corr) bei 759 mm; $d_{23/4} = 0\cdot84398$, $(\alpha)_D^{23} = +13\cdot51°$ (*Zecchini*, G. XXIII [2] 602).

Elektr. Leitfähigkeit und Lichtbrechungsvermögen (*Zecchini* l. c.).

Die spezifische Drehung des Coniins und seiner Salze in verschiedenen Lösungsmitteln wird durch folgende Angaben illustriert:

	t	Lösungsmittel	c:	$(\alpha)_D$:
Coniin	24·2	Benzol	13·094	+ 9·54
	22·1	„	20·464	+ 9·77
	23·9	„	33·290	+ 11·14
	24·4	Alkohol	10·841	+ 8·12
	26	„	44·687	+ 9·98
	25·7	Wasser	1·071	+ 1·21
Coniinacetat	25·7	Benzol	22·854	+ 3·63
	25·0	Alkohol	21.904	+ 2·35
	26·6	Wasser	31·944	+ 1·16
Chlorhydrat des Coniins	25	Alkohol	6·722	+ 4·56
	26	Wasser	11·458	+ 0·27
Bromhydrat des Coniins	23·4	Alkohol	6·053	+ 4·28
	25·6	Wasser	11·890	+ 0·27

(*Zecchini*, G. XXIII [2] 606).

S. 418. Genaue Krystallmessungen des Isoconiinplatins: *Milch* (B. XXVII, 859).

Ueber i-Homoconiin (α-Isobutylpiperidin): Sdp. 181—182°; $d_{0/4}$ = 0·8583. (*Jacobi* und *Stöhr*, B. XXVI, 949).

S. 420. Umwandlung des Pseudoconhydrins in Conhydrin (*Engler* und *Bauer*, B. XXVII, 1775). Ueber ein neues Pseudoconhydrin (*Engler* und *Kronstein*, B. XXVII, 1779).

S. 424. Ueber Rechts-Cocaïne, die in der Benzoylgruppe substituiert sind (*Einhorn*, *His*, *Faust*, B. XXVII, 1874, 1880).

S. 426. Zu den Tropinformeln vergl. auch *Liebermann* (B. XXIV, 515).

Krystallform der Tropinsalze: *Ladenburg* (B. XXIV, 1628).

Ueber Hydrotropin $C_8H_{17}NO$ (*Ladenburg*, B. XXIV, 1622; XXVI, 1062); Dihydroxytropidin $C_8H_{15}NO_2$ (*Einhorn* und *Fischer*, B. XXVI, 2008); Methyltropidin $C_7H_9N(CH_3)_2$ wandelt sich in ein Isomeres um (*Merling*, B. XXIV, 3110 ff.).

Ueber α-Tropin $C_8H_{15}NO$: *Ladenburg* (B. XXVI, 1062 ff.).

Ueber Paratropin $C_8H_{15}NO$: *Ladenburg* (B. XXIV, 1624).

S. 427. Konstitution des Nicotins. Zu V *Étard* cf. C. r. 117, 170, 278; dazu *Pinner*, B. XXVI, 2135. Zu VI *Pinner*, cf. Arch. d. Pharm. 231, 378. Vergl. auch B. XXVII, 1056.

S. 428. Z. 1 v. u.:

Die ausführliche Mitteilung der Resultate *Nasini*'s und *Pezzolato*'s befindet sich G. XXIII [1] 43 ff., vergl. auch Ph. Ch. XII, 501, — daselbst findet man u. a. auch Angaben über die elektrische Leitfähigkeit des Nicotins und Bestimmung von Molekulargewichten der Nicotinsalze.

Weitere Messungen liegen von *Carrara* (G. XXIII [2] 593 ff.) vor:

		p:	(α)D:
Wasser.	Nicotinbromhydrat, $C_{10}H_{14}N_2.HBr$:	9·0	+ 12·17°
	Nicotinnitrat, $C_{10}H_{14}N_2.NO_3H$:	8·34	+ 12·58°
	Nicotinpropionat, $C_{10}H_{14}N_2.C_2H_5.COOH$:	8·74	+ 12·18°
	Schwebel (vergl. p. 428) fand für:		
	Nicotinchlorhydrat	9·988	+ 14·44°
	Nicotinacetat	4·856	+ 13·81°
	Sulfat	9·946	+ 14·52°

Berücksichtigt man, dass durch Färbung und Opaleszenz die Beobachtungen an den Nicotinsalzen erschwert werden, so erscheinen die für sämtliche sechs Salze ermittelten Werte der spezifischen Drehung unter einander übereinstimmend. Man kann sie ferner als eine weitere Bestätigung des Satzes von *Oudemans* jr., und schliesslich als in bestem Einklang stehend mit den Lehren der Dissociationstheorie betrachten (s. o. p. 173 f.).

Acetylnicotin (*Etard*, C. r. 117, 172), Benzoylnicotin (*Etard*, C. r. 117, 279). —

Ueber das aus dem sog. Benzoylnicotin *Etard's* isolierte, mit dem Nicotin isomere inaktive **Metanicotin**: *Pinner* (B. XXVII, 1053).

S. 429. *Eykman* (R. XII, 157) hat Untersuchungen über das Refraktionsvermögen von flüssigen Stereoisomeren begonnen und erklärt es für sehr wahrscheinlich, dass in vielen Fällen die optischen Konstanten als Kriterium dienen können, um zwischen Stereoisomerie und Bindungsisomerie zu unterscheiden.

S. 432. Z. 9 v. u.:

Brühl (B. XXVI, 2508) kommt aus der Bestimmung der Atomrefraktion in den Hydroxylaminen zur physikalisch-chemischen Bestätigung der Formel:

$$HO-N\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}$$

S. 433. Z. 13 v. u. gehört als Z. 1 v. u.
Z. 1 v. u. gehört vor Z. 16 v. u.

S. 442. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

$C_4H_6Br_2$
b) 1,4 Dibrombuten-2

$$\begin{matrix} H-C-CH_2Br \\ \| \\ BrCH_2-C-H \\ \text{trans} \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H-C-CH_2Br \\ \| \\ H-C-CH_2Br \\ \text{cis} \end{matrix}$$

Zwei (?) Modifikationen α) Fp. 53—54°, Sdp. 92—93° bei 15 mm; β) Sdp. 70° bei 20 mm. *Griner*, C. r. 117, 553.

S. 443. Z. 11 v. u. schalte ein:

$C_{27}H_{46}Br_2$ Cholestendibromide.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 141—142°; β) Fp. 106°.

Mauthner und *Suida* (M. XV, 94, 115), nehmen Stereoisomerie an, ohne aber Formeln zu geben.

S. 443. Vor Z. 9 v. u. schalte ein:
Z. 4 bis 8 von p. 444.

S. 444. Z. 3 v. o. streiche.
Z. 4 bis 8 v. o. schalte ein vor Z. 9 v. u. auf p. 443.

S. 446. Zu Z. 6 v. o. füge bei:
Zwei physikalischisomere Modifikationen, *Lehmann*, Molekularphysik I 403, 694.

S. 448. Nach Z. 2 v. u. schalte ein:

$C_5H_{12}O$ Trimethyläthylalkohol

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H_3C—C—CH_3 \\ | \\ H—C—H \\ | \\ OH \end{array}$$

Tissier (A. ch. 29, 349) stellt Betrachtungen an über den Zusammenhang zwischen Krystallform (hier wahrscheinlich regulär) und der Konstitution, ohne zu einem positiven Resultat zu kommen.

S. 449. Z. 15 v. u. füge bei.
»Motochemisches«; *Molinari* J. pr. [2] 48, 133.

Vor $C_{24}H_{20}O$ schalte ein:

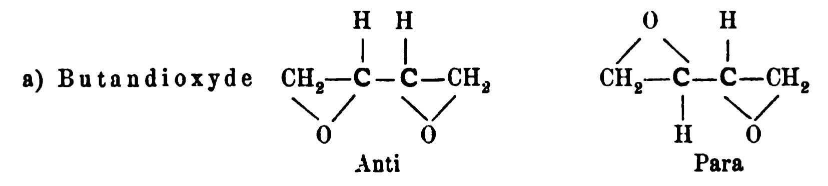
$C_{21}H_{14}O$ αβ-Dinaphtylketon $C_{10}H_7—CO—C_{10}H_7$

Drei Modifikationen: zwei rhombische und eine monokline. *Arzruni* p. 53 (in dem p. 625 zitierten Buch).

S. 451. Z. 14 v. o. füge bei:
Kischner J. r. G. XXIV 31.

Z. 12 v. o. lies:
α) trans Fp. 139°; β) cis Fp. 100—102° *v. Baeyer*, A. 278, 94.

Vor Z. 13 v. u. schalte ein:



Zwei Modifikationen α) Anti: Fp. — 15, Sdp. 49° bei 20 mm; β) Para: Fp. 4°, Sdp. 59—60° bei 30 mm. *Griner*, C. r. 117, 555. —

S. 452. Z. 17 v. u. füge bei:

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf die beiden Crotonsäuren: *Tilden* und *Forster* Soc. 65, 328.

S. 454. Zu Z. 21 v. u. schalte ein:

$$C_8H_{14}O_2 \qquad \begin{array}{ccccccc} & & H & & H_2 & & H \\ & & | & & \| & & | \\ CH_3 & - & C & - & C & - & C & - COOH \\ & & | & & & & | \\ & H - & C & - & C & - & C & - H \\ & & | & & \| & & | \\ & & H & & H_2 & & H \end{array} \qquad \begin{array}{ccccccc} & & H & & H_2 & & COOH \\ & & | & & \| & & | \\ CH_3 & - & C & - & C & - & C & - H \\ & & | & & & & | \\ & H - & C & - & C & - & C & - H \\ & & | & & \| & & | \\ & & H & & H_2 & & H \end{array}$$

Metahexahydrotoluylsäure: Sdp. 245°; $D\frac{0^0}{0^0} = 1{,}01822$

α-Oktonaphtensäure: Sdp. 237 – 238°; $D\frac{0}{0} = 1{,}0020$.

Markownikoff, (J. pr. [2] 49, 86) hält die beiden Körper für stereoisomer.

Z. 21 v. u. füge bei:

Synthese mittelst Malonsäureester: *Haworth, Perkin* B. XXVI, 2248.

S. 455. Nach Z. 10 v. o. füge bei:

Baruch (B. XXVII, 173) begründet die obigen Konfigurationen für Oel- und Elaïdinsäure aus der Konstitution der Stearolsäure: $C_8H_{17}-C\equiv C-COOH$.

Z. 13 v. u. füge bei:

Vergl. *Alexandroff* und *Saytzeff* J. pr. [2] 49, 59.

Z. 5 v. u.:

In den Formeln der Angelikalaktone ist die mit dem Sauerstoff verbundene Gruppe «CH_2» durch «CO» zu ersetzen.

S. 458. Z. 16 v. u. füge bei:

Vgl. B. XXVII 283.

Z. 15 v. u. füge bei:

»Motochemisches«: *Molinari* J. pr. [2] 48, 132.

S. 459. Nach Z. 7 v. o. schalte ein:

6) $C_{28}H_{46}O_2$ Cholesterylacetat $C_{26}H_{43} . O . CO . CH_3$

Drei physikalisch-isomere Modifikationen v. *Zepharovich* Z. Kr. XV, 223. — *Lehmann*, Molekularphysik I, 587.

7) $C_{29}H_{48}O_2$ s. die vorige Verbindung.

S. 460. Vor Z. 13 v. u. schalte ein:

$C_{33}H_{48}O_2$ Cholesterylbenzoat $C_{26}H_{43} . O . CO . C_6H_5$

Drei physikalisch-isomere Modifikationen. *v. Zeparovich*, Z. Kr. XV, 223. — *Lehmann*, Molekularphysik I, 592.

$C_{34}H_{50}O_2$ siehe die vorige Verbindung.

S. 461. Nach Z. 3 v. o. schalte ein:

$C_{14}H_{12}O_2$
b) Dioxystilbene

$$\begin{array}{ccc} HO.C_6H_4-C-H & \quad & H-C-C_6H_4.OH \\ \| & & \| \\ H-C-C_6H_4.OH & & H-C-C_6H_4.OH \\ \text{trans} & & \text{cis} \end{array}$$

a) Ortho: Zwei Modifikationen: α) Fp = stabil Fp. 95°. *Tiemann* und *Harries* B. XXIV, 3175, 3179. β) Fp. 197°. *Kopp* A. 277, 354.

b) Meta: Eine Modifikation, Fp. 99—100°. l. c. 358.

c) Para: Eine Modifikation, Fp. 280°.

Umwandlungsversuche angekündigt: *Kopp* A. 277, 361.

Vor Z. 12 v. u. schalte ein:

4) $C_{16}H_{16}O_2$ Aethylbenzoïn

$$\begin{array}{c} \quad\quad\quad\quad\quad\quad H \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5-CO-C-C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O . C_2H_5 \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 65°. *Limpricht* und *Jena*, A. 155, 97. — β) Fp. 62°. *E. Fischer*, B. XXVI, 2415. —

S. 462. Z. 12 v. o. füge bei:

Kopp (A. 277, 356) weist nach, dass es sich hier nicht um geometrische Isomerie handeln kann.

Nach Z. 13 v. o. schalte ein:

CnH2n—26O2

$C_{25}H_{34}O_2$ Hydrocarotylbenzoat $C_{18}H_{29}O . CO . C_6H_5$

Drei monotrope (?) Modifikationen, *Lehmann*, Molekularphysik II 593.

Z. 9 v. u. lies:

Cn H2n statt **Cn Hn2**

S. 463. Z. 14 v. u. lies:

CnH2n statt **CnHn2.**

S. 464. Nach Z. 6 v. o. schalte ein:

1) $C_2H_4O_3$.

```
                          O—H
                           |
Glykolsäure,            H—C—H
                           |
                        HO—C=O
```

Zwei (?) physikalischisomere Modifikationen: α) aus Wasser: monosymmetrisch; β) aus Aether: rhombisch: *Colman,* B. XXVI (R.), 606. Vgl. *Fittig, Thomsen,* A. 200, 77; *Hölzer,* B. XVI, 2956. Ueber die Symbolisierung im Sinne der «dynamischen Isomerie» vgl. die Schemate der Monochloressigsäure (p. 508).

Nach Z. 9 v. o. schalte ein:

```
      H   CH3                      H   CH3
       \ /                          \ /
     O—C—O                        O—C—O
 H   |     |   H              H   |     |   CH3
  \  |     |  /                \  |     |  /
   >C—O—C<                      >C—O—C<
  /         \                  /         \
CH3          CH3             CH3          H
```

b) Metaldehyd und Paraldehyd sollen nach *Friedel* (Bl. [3] IX, 384) im Verhältnis der Cis- und Transisomerie stehen. Vgl. *Orndorff* und *White,* Am. XVI, 63.

Z. 10 v. o. lies:

CnH2n statt **CnHn2.**

Z. 13 v. u. schalte ein:

b) Acetessigsäureäthylester: «Motochemisches»: *Molinari,* J. pr. [2] 48, 134.

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

5) $C_{22}H_{42}O_3$.

```
                        H—C—C8H17               H—C—C8H17
Oxybehensäuren            | >O                    | >O
               (C12H23O2)—C—H                   H—C—(C12H23O2)
```

Fileti, G. XXIII [2] 406, diskutiert die Konfiguration im Sinne obiger Symbole.

S. 466. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

$C_5H_4O_3$.

Glutaconsäureanhydrid:
$$\begin{array}{l} H-C-CO-O \\ \quad \| \qquad\quad | \\ H-C-CH_2-CO \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 87°, welche obige «cis»-Konfiguration besitzt. *Buchner*, B. XXVII, 882.

S. 467. Vor Z. 14 v. u. schalte ein:

d) Phloroglucin. *Molinari* (J. pr. [2] 48, 125): «Motochemisches».

Nach Z. 8 v. u. schalte ein:

Dimethylcitraconsäureanhydrid: *Krafft*, Diss. Strassburg 1893.

S. 468. Nach Z. 17 v. o. schalte ein:

b) Cyclohexan-1, 3-Dimethylsäureanhydrid,

Hexahydroisophtalsäureanhydrid
$$\begin{array}{lll} CH_2- & CH- & CO \\ | & | & | \\ CH_2 & CH_2 & O \\ | & | & | \\ CH_2- & CH- & CO \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 186—187°, die aus den beiden p. 486 d) beschriebenen Säuren erhalten wird. *v. Baeyer*, *Villiger*, A. 276, 262. Ebenda Vergleich der räumlichen Verhältnisse des obigen Anhydrides mit denen der s-Dimethylglutarsäureanhydride (p. 446, sub 4).

Nach Z. 20 v. o. schalte ein:

$C_7H_6O_2$.

Furfurakrylsäure
$$\begin{array}{l} C_4H_3O-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \quad H-C-COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} H-C-C_4H_3O \\ \quad \| \\ H-C-COOH \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 141°; β) Allosäure, Fp. 83—87°. Beide entstehen beim Erhitzen der Furfuralmalonsäure: $C_4H_3O{\cdot}CH:(COOH)_2$ mit Essigsäureanhydrid und Zerlegung des Anhydridgemisches mit Natronlauge. *Liebermann*, B. XXVII, 286.

S. 470. Nach Z. 17 v. u. schalte ein:

Zwei physikalischisomere monokline Modifikationen. *Fletscher*, Soc. 38, 448; Z. Kr. X, 615.

Nach Z. 7 v. u. schalte ein:

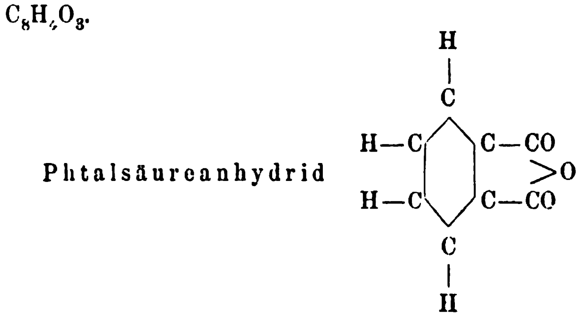
Vgl. *Claisen*, B. XXVII, 114 (Tautomerie).

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

Fletscher, Soc. 38, 448; Z. Kr. X, 616.

S. 472. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

$C_8H_4O_3$.



Zwei Modifikationen: *Bodewig*, Z. Kr. V, 556. — *Lehmann*, Z. Kr. VI, 59. Molekularphysik, I, 203, 598.

Vor Z. 13 v. u. schalte ein:

b) α-Benzoyl-β-acetoxypropylen

$CH_3—C—O\cdot CO\cdot CH_3$ ‖ $H—C—CO\cdot C_6H_5$ trans	$CH_3\cdot CO\cdot O—C—CH_3$ ‖ $H—C—CO\cdot C_6H_5$ cis

Eine Modifikation: »trans«, Sdp. 170° bei 22 mm, von der *Nef* (A. 277, 62) annimmt, dass sie bei 200° teilweise in das Raumisomere «cis» übergeht, welches sich in Essigsäure und $CH_3—C\equiv C—CO—C_6H_5$ spalten kann.

Z. 11 v. u. füge bei:

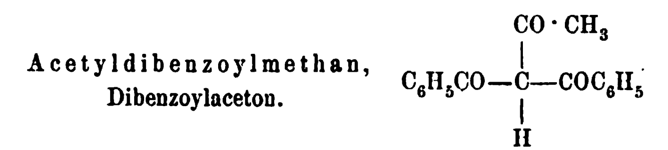
Metasantonin tritt in zwei Modifikationen auf:

a) Fp. 160,5°, rhombisch-sphenoidisch-hemiëdrisch; b) Fp. 136°, monoklin. *Strüver*, Z. Kr. II, 592.

S. 474. Nach Z. 11 v. u. schalte ein:

2) $C_{17}H_{14}O_3$.

Acetyldibenzoylmethan, Dibenzoylaceton.



Zwei Modifikationen: α) Fp. 101—102°; β) Fp. 107—110°.

Claisen, A. 277, 191, 194.

Z. 3 v. u.:

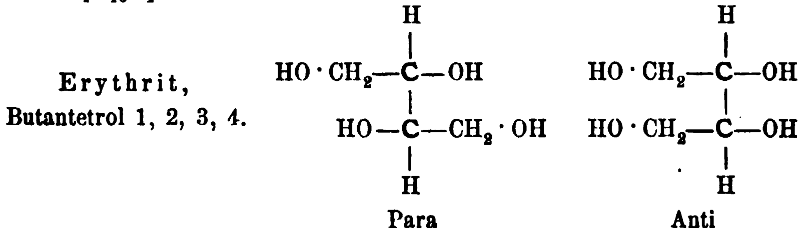
Derivate und Reaktionen des Diphenylmaleinsäureanhydrides: *Gysae*, B. XXVI, 2478.

S. 475. Vor Z. 12 v. u. schalte ein:

CnH2n + 2O4.

$C_4H_{10}O_4$

Erythrit, Butantetrol 1, 2, 3, 4.

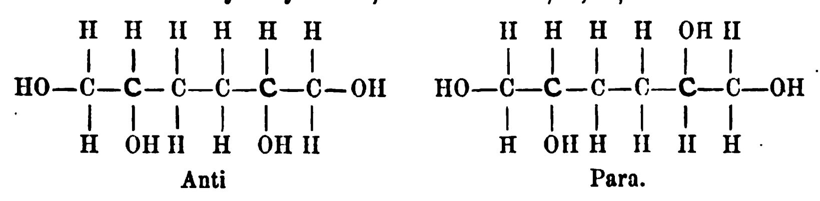


Zwei Modifikationen: α) Para-racemisch, Fp. 72°, β) Anti, Fp. 112°.

Griner, Cr. 117, 555.

$C_6H_{14}O_4$

Hexylerythrit, Hexantetrol 1, 2, 4, 6.



Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 95·5°; β) sehr hygroskopische Masse. *Wagner*, B. XXI, 3344.

Vgl. *Griner*, A. ch. [6] 26, 328.

Nach Z. 1 v. o. schalte ein:

$C_5H_{10}O_4$

Methyl-2-Butandiol-2, 3-säuren: Tiglicerin- und Angelicerinsäure.

$$\begin{array}{cc} \text{OH} & \text{OH} \\ | & | \\ \text{H—C—CH}_3 & \text{CH}_3\text{—C—H} \\ | & | \\ \text{CH}_3\text{—C—COOH} & \text{CH}_3\text{—C—COOH} \\ | & | \\ \text{OH} & \text{OH} \\ \text{Para} & \text{Meso} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) = Para = Tigli: Fp. 88°; β) = Meso = Angeli: Fp. 110—111°.

Penschuck, Dissertation, Strassburg 1893. — Zu den gezeichneten Konfigurationen ist noch je ein Spiegelbild konstruierbar.

S. 477. Nach Z. 9 v. o. schalte ein:

Massol (C. r. 114, 1374) schliesst aus dem Vergleich der Verbrennungswärmen, dass in der Methylbernsteinsäure die Entfernung der Carboxylgruppen die gleiche ist wie in der Bernsteinsäure.

S. 478. Z. 10 v. u. füge bei:

Wärmewert der s-Dimethylbernsteinsäure: *Stohmann*, J. pr. [2] 49, 119.

S. 479. Nach Z. 5 v. o. schalte ein:

$C_7H_{12}O_4$

Königs (B. XXVI, 2337) weist darauf hin, dass die Trimethylbernsteinsäure aus schwefelsaurer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtig ist und so vielleicht von den gleichzeitig bei der Synthese entstehenden Isomeren getrennt werden kann.

Nach Z. 13 v. o. füge bei:

v. Baeyer, *Villiger* (A. 276, 263) vergleichen die stereochemischen Verhältnisse dieser Säuren mit denen der Hexahydroisophtalsäuren.

S. 483. Z. 2 v. o. füge bei:

Vgl. *Skraup*, M. XIV, 502.

Nach Z. 4 v. o. schalte ein:

»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 132.

Z. 19 v. o. füge bei:

Langworthy, Dissertation, Strassburg 1893.

Vor 3) schalte ein:

$C_5H_6O_4$

c) G l u t a c o n s ä u r e:

$$\begin{array}{l} H—C—COOH \\ \quad \| \\ H—C—CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 138°, welcher die obige »cis«-Form entspricht.

Buchner, B. XXVII, 881.

S. 485. Z. 9 v. o. füge bei:

Perkin's Versuche »cis«- und »trans«-Formen zu erhalten, waren vergeblich. B. XXVI, 2245.

Nach Z. 9 v. u. schalte ein:

g) H y d r o m u c o n s ä u r e

$$\begin{array}{l} H—C—CH_2 \cdot COOH \\ \quad \| \\ H—C—CH_2 \cdot COOH \end{array} \qquad \begin{array}{r} COOH \cdot CH_2—C—H \\ \| \quad \\ H—C—CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Zwei (?) Modifikationen: *v. Baeyer* und *Rupe*, A. 256, 15. »Motochemisches«. *Molinari*, J. pr. [2] 48, 132.

Vor Z. 8 v. u. schalte ein:

a) D i m e t h y l m e s a- und c i t r a c o n s ä u r e

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3—CH—C—COOH \\ \| \\ HOCO—C—H \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3—CH—C—COOH \\ \| \\ H—C—COOH \\ \text{cis} \end{array}$$

Z w e i Modifikationen: α) = trans = Mesacon: Fp. 185—186°; β) = cis = Citracon: Fp. 91—93°.

Fittig, B. XXVI, 2083 Umlagerungen: *Krafft*, Diss., Strassburg 1893.

b) D i m e t h y l i t a c o n- und a t i c o n s ä u r e, T e r a c o n s ä u r e.

$$\begin{array}{l} CH_3—C—CH_3 \\ \quad \| \\ \quad C—COOH \\ \quad | \\ \quad CH_2COOH \end{array}$$

Z w e i Modifikationen: α) Itacon: Fp. 162—163°; β) Aticon: Fp. ca. 140°. *Fittig*, B. XXVI, 2083.

62*

c) Pentamethylendicarbonsäure $H_2C\left\langle\begin{array}{l} CH_2-\overset{H}{\overset{|}{C}}-COOH \\ \quad\quad\ \ | \\ CH_2-\underset{H}{\underset{|}{C}}-COOH \end{array}\right.$

Bisher nur in einer Form (Fp. etwa 185°) erhalten: *Perkin* B. XXVI, 2245 ff.

S. 486. Z. 18 v. u. füge bei:

»Motochemisches«: *Molinari* J. pr. [2] 48, 133.

Z. 9 v. u. füge bei:

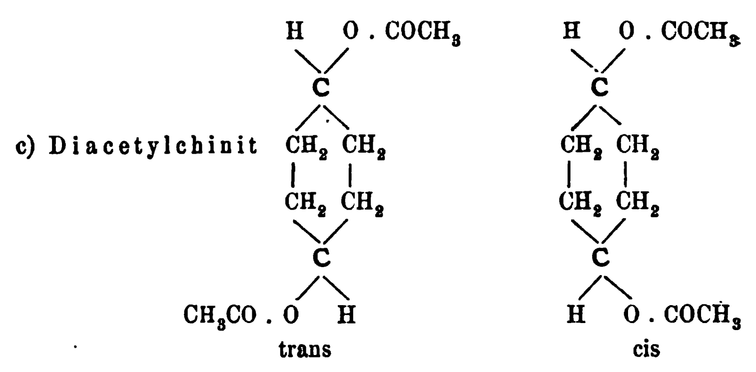
v. Baeyer, Villiger A. 276, 260.

S. 487. Z. 2 v. o. lies:

»A. 258« statt »A. 158«.

Nach Z. 13 v. u. schalte ein:

c) Diacetylchinit



Zwei Modifikationen: α) trans Fp. 102—103°; β) cis: Fp. 34—36°. *v. Baeyer*, A. 278, 93.

Vor Z. 9 v. u. schalte ein:

c) Hexylmesa- und Citraconsäure.

$$\begin{array}{cc} C_6H_{13}.CH_2-C-COOH & C_6H_{13}.CH_2-C-COOH \\ \| & \| \\ HOCO-C-H & H-C-COOH \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Mesacon: Fp. 153—154°; β) cis = Citracon: Fp. 86°. *Fittig*, B. XXVI, 2083.

d) Hexylita- und aticonsäure.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_{13}-C-H & & H-C-C_6H_{13} \\ \| & & \| \\ HOCO-C-CH_2COOH & & HOCO-C-CH_2.COOH(?) \\ \text{trans} & & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Itacon: Fp. 129—130°; β) Aticon: Fp. ca. 110°. *Fittig*, B. XXVI, 2083; *Höffken*, Diss. Strassburg 1893.

S. 488. Vor Z. 10 v. u. schalte ein:

$C_8H_{10}O_4$ [+ H_2O]

c) Mesityloxydoxalsäure

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_7CO-C-CO\,.\,COOH \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Normal Fp. 86°, fest bei 100°, wiederschmelzend bei 166°. β) Pseudo: Fp. 166°.

Kerstiens, Diss. München 1890, 43. Vgl. *Claisen* A. 277, 187 und unten $C_9H_{12}O_4$ Methyläther, $C_{10}H_{14}O_4$ Aethyläther.

Vor Z. 10 v. u. schalte ein:

2) $C_9H_{12}O_4$

Mesityloxydoxalmethyläther

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_7\,.\,CO-C-CO\,.\,COOCH_3 \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Normal Fp. 83—84°; β) Pseudo Fp. 67°. *Kerstiens*, Diss. München 1890, 38. Stereoisomerie ist wohl nicht wahrscheinlich, da das Verhalten der Körper zu verschieden ist.

Nach Z. 10 v. u. schalte ein:

$C_{10}H_{14}O_4$

b) Mesityloxydoxaläthyläther

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ C_4H_7.CO-C-CO.COOC_2H_5 \\ | \\ H \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Normal: flüssig, unbeständig; β) Fp. 60—61°. *Claisen*, A. 277, 187. *Tingle*, *Kerstiens*, Diss. München 1889, bezw. 1890. Das Verhalten der beiden Modifikationen (vgl. *Kerstiens* l. c. p. 33) ist so verschieden, dass wohl nicht an geometrische Isomerie gedacht werden kann.

S. 489. Z. 14 v. u. füge bei:

Stereochemische Darstellung der Bildung der Dihydroterephtalsäuren: *Vaubel*, J. pr. [2] 49, 313.

S. 490. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

b) Oxymethylenessigätherbenzoat, Oxyacrylsäureätherbenzoat.

$$\begin{array}{l} H—C—O\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \quad\;\, \| \\ H—C—COOC_2H_5 \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 35°; β) Fp. 5°. *Claisen*, B. XXV, 1785; A. 277, 188. *v. Pechmann*, B. XXV, 148.

S. 491. Vor Z. 7 v. u. schalte ein:

b) Phenylmesa- und citraconsäure.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5CH_2—C—COOH & C_6H_5CH_2—C—COOH \\ \| & \| \\ HOCO—C—H & H—C—COOH \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) trans = Mesacon: Fp. 210°; β) cis = Citracon: Fp. 103—106°. *Fittig*, B. XXVI, 2083.

c) Phenylita- und aticonsäure.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5—C—H & H—C—C_6H_5 \\ \| & \| \\ HOCO—C—CH_2COOH & HOCO—C—CH_2COOH \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Itacon: Fp. 180°; β) Aticon: Fp. 148°. *Fittig*, B. XXVI, 2083.

S. 492. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

3) $C_{13}H_{14}O_4$

β) Acetoxyisozimmtsäureäther.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5—C—O\,.\,CO\,.\,CH_3 & CH_3\,.\,CO\,.\,O\,.\,C—C_6H_5 \\ \| & \| \\ H—C—CO\,.\,OC_2H_5 & H—C—CO\,.\,O_2H_5 \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Eine Modifikation: trans: Fp. 27°; Sdp. 178—180° bei 15 mm. *Nef* (A. 277, 62) nimmt an, dass in der Hitze ein Teil in die »cis«-Form übergeht, aus welcher Essigsäure abgespalten wird.

S. 495. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

$C_nH_{2n-24}O_4$

$C_{18}H_{12}O_4$

Stilbendiorthocarbonsäure

$$\begin{array}{l} HO\,.\,CO—C_6H_4\;H \\ \qquad\qquad\;\; |\quad\; | \\ \qquad\qquad\;\; C{=}C \\ \qquad\qquad\;\; |\quad\; | \\ \qquad\qquad\;\; H\quad C_6H_4\,.\,COOH \end{array}$$

Bamberger und *Frew* (B. XXVII, 201) vermuten, dass zwei Isomere existieren.

Z. 22 v. u. lies:

»2)« statt »XIII«.

Nach Z. 21 v. u. schalte ein:

CnH2n—36O4

$C_{28}H_{20}O_4$ Dibenzoyldioxystilbene.

$$\begin{array}{cc} C_6H_5CO.O.C_6H_4-C-H & H-C-C_6H_4.O.COC_6H_5 \\ \| & \| \\ H-C-C_6H_4.O.COC_6H_5 & H-C-C_6H_4.O.COC_6H_5 \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

a) Ortho. Zwei Modifikationen: α) Fp. 107—108°. *Harries*, B. XXIV, 3179. β) Fp. 174°. *Kopp*, A. 277, 356.
b) Meta. Eine Modifikation: Fp. 160°.
c) Para. Eine Modifikation: Fp. 238°. *Kopp*, l. c.

S. 496. Vor Z. 3 v. u. schalte ein:

$C_8H_{12}O_5$

Oxyfumar- und Oxymaleïnsäureäther

$$\begin{array}{cc} C_2H_5O.CO-C-OH & HO-C-COOC_2H_5 \\ \| & \| \\ H-C-COOC_2H_5 & H-C-COOC_2H_5 \\ \text{trans} & \text{cis} \end{array}$$

Theoretische Betrachtungen darüber, ob dem Oxalessigäther die trans-Formel zukommt: *Nef*, A. 276, 225.

Vor Z. 2 v. u. schalte ein:

$C_8H_{12}O_5$ Mesityloxydoxalsäure $= C_8H_{10}O_4 + H_2O$ s. o. p. 981.

Z. 3 v. u. lies:

»3223« statt »32223« und füge bei: *Zelinski*, B. XXIV, 4006.

S. 497. Z. 12 v. o. lies:

$C_{18}H_{12}O_5$ statt $C_{18}H_{10}O_5$.

Z. 17 v. o. füge bei:

Zwei rhombische (?) Modifikationen, *v. Zepharovich*, Z. Kr. XIII, 145.

S. 498. Z. 3 v. o. füge bei:

Das saure weinsaure Strontium:

$Sr(C_4H_5O_6)_2 + 4H_2O$ tritt in einer triklinen und in einer monoklinen Modifikation auf. *Arzruni* (in dem p. 625 zitierten Buch), p. 49.

Die folgenden sauren traubensauren Salze treten in zwei physikalisch-isomeren Formen auf:

Me—O.CO.CHOH—CHOH.CO.O—Me:

Lithium: triklin und monoklin.
Natrium: rhombisch und triklin.
Kalium: monoklin und triklin.
Ammonium: monoklin und triklin.
Thallium: α-monoklin und β-monoklin.
Litteratur s. bei *Arzruni* (in dem p. 625 zitierten Buch) p. 49, 50.

S. 499. Vor Z. 9 v. u. schalte ein:

5) $C_{57}H_{110}O_6$

$$\text{Stearin}\quad \begin{array}{l} CH_2—O—CO\ .\ C_{17}H_{35} \\ | \\ H—C—O—CO\ .\ C_{17}H_{35} \\ | \\ CH_2—O—CO\ .\ C_{17}H_{35} \end{array}$$

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen: a) Fp. 55°; b) Fp. 71,6°. *Lehmann*, Molekularphysik I, 196.

S. 500. Z. 14 v. u. füge hinzu:
Vgl. *Hjelt*, B. XVII, 2833.

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

2) $C_{14}H_{18}O_6$

β-Methyltetroxyzimmtsäure

$$\begin{array}{c} (CH_3O)_4C_6H—C—CH_3 \\ \| \\ H—C—CO\ .\ OH \\ \text{trans} \end{array} \qquad \begin{array}{c} (CH_3O)_4C_6H—C—CH_3 \\ \| \\ HO\ .\ CO—C—H \\ \text{cis} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 148—149°; β) Fp. 132—133°. *Biginelli*, Zbl. 1893, II. 211.

3) $C_{15}H_{20}O_6$

Methyläther der vorigen Säuren: α) Fp. 77,5—78°; β) Fp. 68° l. c.

S. 503. Z. 11 v. o. füge bei:
F. Tiemann, B. XXVII, 118.

S. 504. Z. 12 v. o. lies:
CnH2n—22O8 statt CnH2n—2O8.

Vor VII schalte ein:

$C_{12}H_{16}O_8$

Trimethylen-cis-3-trans-1.2-tricarbonsäure-cis-1-essigsäure-methylester

```
CH3O.CO.CH2   H      CO.O.CH3
       |      |      |
|——————C——————C——————C——————|
       |      |      |
       CO     CO     H
       |      |
     O.CH3  O.CH3
```

Eine Modifikation Fp. 67°. Konfiguration: *Buchner* und *Witter*, B. XXVII, 875.

S. 505. Z. 2 v. o. lies:

CnH2nO10 statt **CnH2n—2O10.**

Vor Z. 20 v. o. schalte ein:

I. CnH2n—10O12.

1) $C_{14}H_{16}O_{12}$

Tetracetylschleimsäuren

```
                       H
                       |
CH3 . CO . O—C—COOH
                       |
CH3 . CO . O—C—H
                       |
CH3 . CO . O—C—H
                       |
CH3 . CO . O—C—COOH
                       |
                       H
```

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 266° *Maquenne*, Bl. 48, 1205;
β) Fp. 242—243° *Skraup*, M. XIV, 488.

2) $C_{18}H_{26}O_{12}$

Tetracetylschleimsäurediäthylester.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 189°; β) Fp. 122°. *Skraup*, M. XIV, 474.

S. 506. Zu Z. 1 v. u. füge bei:

Zwei monotrope Modifikationen: a) Fp. 83—84°; b) Fp. 98 bis 100°. *Lehmann*, Molekularphysik I, 664.

S. 507. Z. 1 v. o. lies:

CnH2n—25OCl statt **CnH2n—25OCl.**

Z. 1 v. o. lies:

III. **CnH2n—25OCl** statt III. **CnH2n—25OCl.**

S. 509. Z. 1 v. u. füge bei:

Otto (B. XXVII, 949) hat beide Säuren aus a-Dichlor-s-dimethylbernsteinsäure erhalten.

S. 514. Z. 14 v. u. füge bei:
van der Riet, Dissertation, Halle 1893.

S. 515. Z. 11 v. u. füge bei:
van der Riet, Dissertation, Halle 1893.

S. 516. Z. 12 v. o. füge bei:
B. XXVII, 948.

Zu Z. 1 v. u. füge bei:
Vgl. *v. Zepharovich,* Z. Kr. VI, 88.

S. 518. Z. 4 v. u. füge bei:

Thomas-Mamert (C. r. 118, 652) hat die β-Dibrompropionsäure:

$$Br_2CH \,.\, CH_2 \,.\, COOH \quad Fp. \ 71^0$$

dargestellt, welche mit keiner der beiden Modifikationen der α-β-Dibrompropionsäure identisch ist.

Vor Z. 13 v. u. schalte ein:

CnH2nO2Br2

$C_4H_8O_2Br_2$

1,4 Dibrom-2,3-Butandiole

$$\begin{array}{ccc} & OH & \\ & | & \\ BrCH_2— & C & —H \\ & | & \\ H— & C & —CH_2Br \\ & | & \\ & OH & \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} & OH & \\ & | & \\ BrCH_2— & C & —H \\ & | & \\ BrCH_2— & C & —H \\ & | & \\ & OH & \end{array}$$

Para Anti

Zwei Modifikationen: α) Para, Fp. 83⁰. β) Anti, Fp. 135⁰. *Griner,* C. r. 117, 554.

S. 521. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

$C_{28}H_{46}O_2Br_2$ Bromcholesterylacetat.

Zwei Modifikationen: a) monoklin, Fp. 118⁰; b) triklin, Fp. 115, 8⁰. — Z. Kr. XV, 225. — *Reinitzer,* M. IX, 434; vgl. *Mauthner* und *Suida,* M. XV, 95, 115.

$C_{29}H_{48}O_2Br_2$ s. v. Vbg.

S. 522. Nach Z. 1 v. u.:

CnH2n—5O3Br.

$C_4H_3O_3Br$

Brombernsteinsäureanhydrid

```
     H
     |
Br—C—CO\
     |    >O
 H—C—CO/
     |
     H
```

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 30—31°. β) flüssig, erstarrt nicht bei — 18°. Aus α beim Schmelzen. β mit einem Krystall von Monochlorbernsteinsäureanhydrid berührt wird allmälig fest. *Anschütz* und *Bennert*, B. XV, 643.

S. 523. Z. 4 v. o. lies:

7 statt 1.

S. 526. Z. 5 v. u. schalte ein: II.

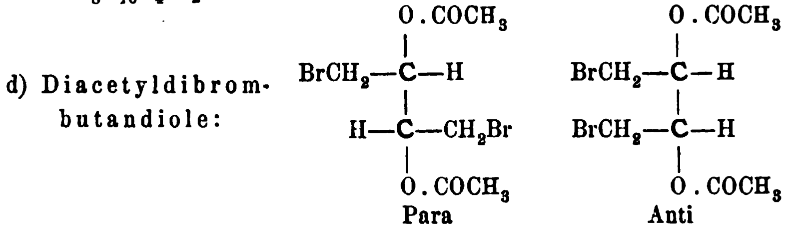
S. 527. Z. 13 v. o. füge bei:

Pum, M. XIV, 499.

Nach Z. 7 v. u. schalte ein:

$C_8H_{10}O_4Br_2$

d) Diacetyldibrombutandiole:



Zwei Modifikationen: α) Para, Fp. 96°; β) Anti, Fp. 133—134°. *Griner*, C. r. 117, 554.

S. 528. Nach Z. 15 v. o. schalte ein:

IV. **CnH2n—36O4Br2.**

$C_{28}H_{20}O_4Br_2$

Dibenzoyldioxystilbendibromide

```
                        Br
                        |
C6H5O.CO.C6H4—C—H
                        |
                 H—C—C6H4.O.COC6H5
                        |
                        Br
                      Para.
```

Orthoderivat. Zwei Modifikationen:
α) Fp. 59—59°. *Harries*, B. XXIV, 3180.
β) Fp. 176°. *Kopp*, A. 277, 357.

$$\begin{array}{c} Br \\ | \\ H—C—C_6H_4.O.COC_6H_5 \\ | \\ H—C—C_6H_4.O.COC_6H_5 \\ | \\ Br \end{array}$$

Anti

S. 530. Z. 8 v. u. füge bei:
Carrara, G. XXIV [1], 171.

S. 531. Z. 2 v. u. lies:
CnH2n—4OS statt **CnH2n—4SO.**

S. 532. Z. 11 v. o. lies:
»**CnH2n—10O2S**« statt »**CnH2n—11O2S**«.

Z. 12 v. o. lies:
«$C_{10}H_{10}O_2S$» statt «$C_{10}H_9O_2S$«.

Vor Z. 8 v. u. schalte ein:
CnH2n + 2O3S

$C_5H_{12}O_3S$

Aethylmethylthetin

$$\begin{array}{c} CH_2—CH_3 \\ | \\ CH_3—S—CH_2—COOH \\ | \\ OH \end{array}$$

Versuche, Isomere von obigem Typus darzustellen: *Carrara*, G. XXIII [1], 495.

S. 533. Z. 1 v. o. lies:
«**CnHmO3S3**» statt »**CnHmO3S**«.

Nach Z. 13 v. o. schalte ein:

$C_{21}H_{18}O_3S_3$

Trithiooxybenzaldehyde

$$\begin{array}{c} H \quad S \quad H \\ HO—C_6H_4—C \qquad C—C_6H_4—OH \\ | \qquad\quad | \\ S \qquad\quad S \\ \diagdown \; \diagup \\ C \\ \diagup \; \diagdown \\ H \qquad C_6H_4—OH \end{array}$$

a) Ortho(Salicyl)derivat: Fp. 210°.
b) Metaderivat: Fp. 212°.
c) Paraderivat: Fp. 215°.

Die drei aufgeführten Körper besitzen die β = »cis-trans« Konfiguration. Die α-Modifikation konnte nicht dargestellt werden. *Kopp*, A. 277, 344 ff.

Z. 1 v. u. lies:

4. CnHmO3S3 statt CnHmO3S.

S. 534. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

IV. CnH2n—54O6S3

$C_{42}H_{30}O_6S_3$

Tribenzoyltrithio-oxybenzaldehyde.

```
                       H S H
                       |/ \|
C6H5CO.O.C6H4.C     C—C6H4.O.COC6H5
                       |     |
                       S     S
                        \   /
                          C
                         / \
                        H   C6H4.O.COC6H5
```

Nur in der β- (»cis-trans«) Modifikation bekannt:
a) Ortho Fp. 218°; b) Meta Fp. 146°; c) Para Fp. 225°. *Kopp*, A. 277, 344 ff.

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

$C_6H_{12}O_4S_3$

Trimethyltrimethylendisulfonsulfid

```
    CH3       CH3
    |         |
H—C—S——C—H
    |         |
O=S—CH—S=O
   ||   |    ||
   O  CH3    O
```

Eine Modifikation: »cis-trans« Fp. 283—284° aus beiden Trithioacetaldehyden (s. o. p. 530). *Baumann*, B. XXVI, 2074.

S. 536. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

CnH2n—7N

$C_{11}H_{15}N$

α-γ-Dimethyltetrahydrochinolin

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}\!\!-\!CH_2 \\ \quad | \quad\;\; | \\ \quad H \quad\;\; | \\ \diagdown \underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}\!\!-\!\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}\!\!-\!CH_3 \end{matrix}$$

Zwei Modifikationen: α) aus Indol; β) synthetisch.
Siedepunkt: α) 234—235° bei 753 mm; β) 254—256° bei 757 mm.
Fp. des Chlorhydrats: α) 198—199°; β) 228—230°.
Fp. des Chlorplatinates: α) 192—195°; β) 198—199°.
Fp. des Jodmethylates: α) 250—251° (flüchtig ohne zu schmelzen); β) 215°.
Fp. des Nitronitrosoderivates: α) 154—155°; β) Fp. 92—92,5°.
Ferratini, G. XXIII [2], 105.

Nach Z. 4 v. o. schalte ein:

VII. CnH2n—15N.

$C_{19}H_{23}N$

Triphenylmethananilin

$$C_6H_5-\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}}}}-H + H_2N-C_6H_5$$

Zwei Modifikationen: a) monoklin; b) hexagonalrhomboëdrisch. *Lehmann*, Z. Kr. V, 475 und Molekularphysik II, 541. —

S. 538. Z. 4 v. o. lies:

$$\underset{\displaystyle N=C=N}{\overset{C_6H_5 \quad C_6H_5}{| \qquad\quad |}} \quad \text{statt} \quad \underset{\displaystyle N=C=H}{\overset{C_6H_5 \quad C_6H_5}{| \qquad\quad |}}$$

daselbst füge bei: Molekulargewichtsbestimmung: *Schall*, Ph. Ch. XII, 145.

Z. 7 v. o. füge bei:

»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 133.

Z. 10 v. o. füge bei:

Weitere physikalische Modifikationen: *Schall*, B. XXVI, 3064.

Nach Z. 9 v. u. schalte ein:

$C_{23}H_{26}N_2$

Tetramethyldiamido-triphenylmethan

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>N-C_6H_4-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle C_6H_5}{C}}-C_6H_4-N\!\!<\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

Drei physikalisch-isomere Modifikationen, darunter zwei triklin. *Lehmann*, Z. Kr. IV, 609 und Molekularphysik II, 541.

Vor Z. 8 v. u. schalte ein:

c) Isoindol, Diphenylpyrazin

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-N=C-H \\ \qquad\;\, \| \qquad\quad | \\ H-C-N=C-C_6H_5 \end{array}$$

Drei Modifikationen: a) gelbgrün: monoklin; b) blau; c) rot. *Friedländer*, Z. Kr. III, 177. — *Lehmann*, Molekularphysik I, 588.

S. 539. Vor Z. 2 v. o. schalte ein:

$C_{26}H_{22}N_2$.

Z. 7 v. u. füge bei:

Z. Kr. VIII, 386.

S. 541. Nach Z. 15 v. u. schalte ein:

$C_4H_{12}NCl$

Tetramethylammoniumchlorid

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ CH_3-N-CH_3 \\ CH_3 \diagup \; \diagdown CH_3 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3\diagdown \;|\; \diagup Cl \\ \quad N \\ CH_3\diagup \quad \diagdown CH_3 \end{array} \quad (?)$$

Zwei Modifikationen: a) tetragonal; b) mono- oder triklin. *Lehmann*, Z. Kr. X, 338; Molekularphysik I, 539.

Die gezeichneten Konfigurationen sind aus dem oben p. 109 Fig. 167 gegebenen Symbol für das Chlorammonium abgeleitet.

Vor Z. 2 v. u. schalte ein:

$C_nH_{2n-4}NCl$

$C_8H_{12}NCl$

α-Metaxylidinchlorhydrat

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C_6H_3-NH_3.Cl$$

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen des monoklinen Systems. *Arzruni*, Z. Kr. III, 216.

S. 542. Z. 8 v. u. füge bei:

Vergl. *Orndorff* und *White*, Am. XVI, 67.

Nach Z. 8 v. u. schalte ein:

VII. $C_nH_{2n-11}N_4Cl$

$C_{12}H_{13}N_4Cl$

Chrysoïdinchlorhydrat $C_6H_5—N=N—C_6H_3\langle^{NH_3Cl}_{NH_2}$

Drei physikalisch-isomere Modifikationen. *Lehmann*, Z. Kr. VI, 48; X, 330. Molekularphysik I, 663.

S. 543. Nach Z. 7 v. o. schalte ein:

III. $C_nH_{2n}—NClJ$

$C_{10}H_9NClJ$.

Jodchinolinmethylchlorid $J . C_9H_6=N\langle^{Cl}_{CH_3}$

Zwei Modifikationen: a) rhombisch (labil); b) triklin (stabil). *Lehmann*, Z. Kr. XII, 377 und Molekularphysik I, 599.

Z. 16 v. u. lies:

1. statt 1)

Z. 3 v. u. füge bei:

B. XXVI (R) 610; Soc. 65, 543.

S. 544. Bei 2) füge bei:

Eine neue krystallinische Modifikation Fp. — 11°. *Dunstan* und *Dymond*, Soc. 69, 223.

Bei N. 3 a) füge bei:

Dunstan und *Dymond*, Soc. 69, 226.

Z. 21 v. o. füge bei:

Dunstan und *Dymond*, Soc. 69, 206.

Z. 25 v. o. füge bei:

Fp. gegen 40°. *Bourgeois* und *Dambmann*, B. XXVI, 2860.

S. 545. Z. 7 v. o. füge bei:

Fp. 48,5°. *Bourgeois* und *Dambmann*, B. XXVI, 2860.

Z. 9 v. u. lies:

»Fp. 55°« statt »Fp. 50°«. *Bourgeois* und *Dambmann*, B. XXVI, 2860.

S. 547. Z. 6 v. o. füge bei:

»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 131.

S. 547. Benzylhydroxylamin. Säurederivate der β-Modifikation: *Beckmann*, B. XXVI, 2631.

S. 548. Nach Z. 9 v. o. schalte ein:

c) Amidokresol: $CH_3-C_6H_3\langle^{OH}_{NH_2}$

Zwei rhombische physikalisch-isomere Modifikationen, die im Verhältnis der Enantiotropie stehen. *Lehmann*, Z. Kr. VIII, 434 und Molekularphysik II, 543.

Z. 13 v. o. füge bei:

flüssige Modifikation: *Goldschmidt*, *Rietschoten* B. XXVI, 2087. Anm.

Z. 13 v. u. lies:

α) Fp. 35°, *Bourgeois* und *Dambmann*, B. XXVI, 2857 statt: »α) flüssig;«

S. 549. Z. 5 v. u. füge bei:

»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 130.

S. 550. Bei c) schalte ein:

C_8H_9ON

Tolylaldoxim

$$\underset{\text{Syn.}}{\begin{matrix} CH_3.C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{Anti.}}{\begin{matrix} CH_3.C_6H_4-\mathbf{C}-H \\ \| \\ HO-\mathbf{N} \end{matrix}}$$

a) Meta:

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 97—99°; β) Anti. Fp. 75°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 525.

b) Para:

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 108—110°; β) Anti. Fp. 79—80°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 523.

Nach Z. 17 v. u. schalte ein:

Hydrozimmtaldoxim:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2-\mathbf{C}-H \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \end{matrix}$$

Eine Modifikation (Fp. 93—94,5°); Umlagerung mit HCl tritt nicht ein.

Dollfuss (B. XXVI, 1970) berichtigt, dass die als Hydrozimmtaldoxim beschriebene Verbindung Benzylmethylketoxim sei:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2-\mathbf{C}-CH_3 \\ \| \\ \mathbf{N}-OH \end{matrix}$$

S. 552. Z. 5 v. o. füge bei:
Umlagerungen: *Beckmann*, B. XXVI, 2272.

S. 554. Z. 13 v. u. lies:
CnH2n—35ON statt **CnH2n—33ON.**

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:
CnH2n—6ON2

$C_{13}H_{20}ON_2$

Diallylanhydrobenzdiamidobenzoylhydroxyd.

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}N\\ \\ \end{smallmatrix}\rangle C-C_6H_5 \quad (?)$$
$$C_3H_5-N(OH)-C_3H_5$$

Zwei physikalisch-isomere monokline Modifikationen, Fp. 62—63°. *Rinne*, Dissertat. Göttingen 1883. Z. Kr. IX, 612.

S. 555. Vor No III. 1. schalte ein:
$C_8H_6ON_2$

p-Cyanbenzaldoxim.

$$\underset{\text{Syn.}}{CN\,.\,C_6H_4-\overset{}{C}-H \atop \quad\quad\quad \| \atop \quad\quad\quad N-OH} \qquad \underset{\text{Anti.}}{CN\,.\,C_6H_4-C-H \atop \quad\quad\quad \| \atop \quad\quad HO-N}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 143—145°; β) Anti. Fp. 180°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 522.

S. 557. Z. 7 v. o. füge bei:
»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 131.

Nach Z. 7 v. o. schalte ein:
$C_{20}H_{18}ON_2$

Benzoinhydrazon.

$$\underset{\text{Stabil} = \alpha.}{C_6H_5-C-CH(OH)-C_6H_5 \atop C_6H_5\,.\,NH-\overset{\|}{N}} \qquad \underset{\text{Labil} = \beta.}{C_6H_5-C-CH(OH)-C_6H_5 \atop \overset{\|}{N}-NH\,.\,C_6H_5}$$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 158—159°; β) Fp. 106°. *Smith* und *Ransom*, Am. XVI, 108.

Vor Z. 10 v. u. schalte ein:

I. **CnH2n—1ON3**

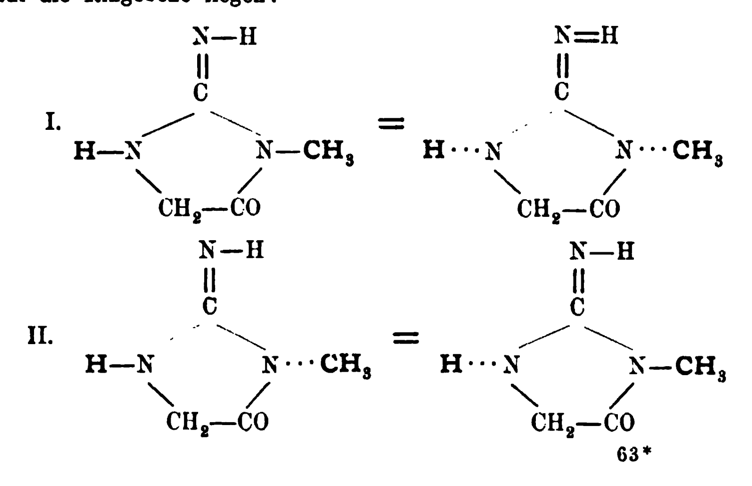
$C_4H_7ON_3$ **Kreatinine.**

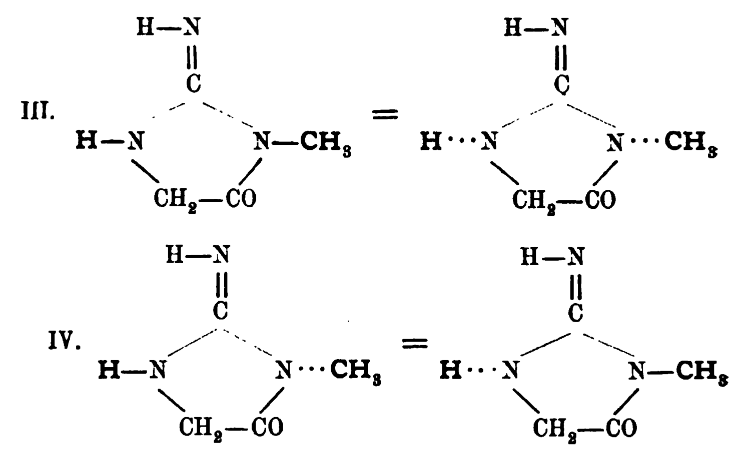
Vier (?) Modifikationen: *Johnson*, Proc. roy. soc. 42, 365; 43, 493. — Jahresber. ü. d. Fortschr. d. Thierchemie 1890, 68.

α) Verwitterndes Kr. aus Urin; β) verwitterndes aus Urin-Kreatin; γ) tafelförmiges aus Urin; δ) tafelförmiges aus Urin-Kreatin. [ε = sog. *Liebig*'sches Kreatinin].

Löslichkeit in Wasser:	α) 1 in 10,6 bei 14° C; β) ? ? γ) 1 in 10, 78 bei 17° C; δ) 1 in 10,68 bei 16,5° C; ε) 1 in 11,5 bei 16° C.
Löslichkeit in Alkohol:	α) ?; β) ?; γ) 1 in 362 bei 17° C; δ) 1 in 324 bei 18,5° C; ε) 1 in 102 bei 16° C.
Platinsalz:	α) durch Alkohol zersetzt; β) durch Alkohol zersetzt; γ) 2 $(C_4H_7ON_3HCl)\ PtCl_4 . 2H_2O$. δ) 2 $(C_4H_7ON_3 . HCl)\ PtCl_4 . 2H_2O$; ε) 2 $(C_4H_7ON_3 . HCl)\ PtCl_4$.
Löslichkeit des Pt-salzes in Wasser:	α) ?; β) ?; γ) 1 in 14,1 bei 15° C; δ) 1 in 24,4 bei 15° C; ε) ?.
Goldsalz Aether:	α) unverändert; β) zersetzt; 8) unverändert; δ) zersetzt; ε) ?
Reduziertes CuO:	α) 4 Mol.; β) 5 Mol; γ) 4 Mol.; δ) 5 Mol.; ε) ?

Eilvart (Guide to Stereochemistry p. 94) nimmt mit *Johnson* **vier** Modifikationen an und glaubt, dass dieselben eine neue Klasse von Isomeren darstellten, die folgendermassen symbolisiert werden unter der Annahme, dass die fettgedruckten Atome H und CH_3 einmal auf derselben, das andere Mal auf den entgegengesetzten Seiten in Bezug auf die Ringebene liegen:





S. 560. Z. 3 v. o. füge bei:
»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 130.

Z. 6 v. u. füge bei:
Einwirkung von Säurechloriden und Anhydriden auf Salicylaldoxim: *Beckmann*, B. XXVI, 2622.

Nach Z. 1 v. u. füge bei:
»Motochemisches« über die Benzhydroxamsäure $C_7H_7O_2N$: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 130.

S. 561. Vor 3) b) schalte ein:

p-Aethoxylbenzaldoxim.

$C_2H_5 . O . C_6H_4$—C—H ‖ N—OH Syn.

$C_2H_5 . O . C_6H_4$—C—H ‖ HO—N Anti.

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 157°; β) Anti. Fp. 118°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 518.

S. 563. Vor N° VIII schalte ein:
$C_{10}H_{11}O_2N$

p-Tolylsynaldoximacetat: $CH_3 . C_6H_4$—C—H ‖ N—O . CO . CH_3

Fp. 85°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 523.

S. 564. Z. 3 v. u. füge bei:
»Motochemisches«: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 131.

S. 567. Nach Z. 10 v. o. füge bei:
Molinari: »Motochemisches«. J. pr. [2] 48, 129.

S. 569. Nach Z. 11 v. o. schalte ein:

$C_3H_6O_2N_2$

Malonsäurediamid. $NH_2—CO—CH_2—CO—NH_2$.

Zwei (physikalisch-isomere) Modifikationen: a) tetragonal (labil); b) monoklin (stabil). *Keith*, N. Jahrb. der Mineral. 1889. Beilageband VI, 179.

Z. 10 v. u. lies:

NH_2—CO—**C**—H statt: NH—CO—**C**—H.

S. 570. Nach N. VI schalte ein:

$C_{10}H_8O_2N_2$

p-Cyanbenzsynaldoximacetat: CN . C_6H_4—**C**—H
‖
N—O . CO . CH_3

Fp. 122—124°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 522.

S. 572. Nach Z. 8 v. u. füge bei:

Molinari: »Motochemisches«. J. pr. [2] 48, 129.

S. 573. Nach Z. 7 v. o. füge bei:

c) Carbanilidocuminaldoxim
C_3H_7 . C_6H_4—**C**—H
‖
C_6H_5 . NH . CO . O—**N**
Anti

Zwei Modifikationen: α) Syn: Fp. 103°; β) Anti: Fp. 89°. *Goldschmidt*, B. XXIII, 2176; *Goldschmidt* und *Rietschoten*, B. XXVI, 2094.

$C_{18}H_{20}O_2N_2$

a) Carbo-o-toluidocuminaldoxim.

Eine Modifikation: Anti: Fp. 70°. *Goldschmidt* und *Rietschoten*, B. XXVI, 2095.

b) Carbo-p-toluidocuminaldoxim.

Drei Modifikationen. α) Aus Anti: Fp. 115°; β) aus Syn: hellgelbe Nädelchen, bei 70—75° farblos werdend Fp. 113°; γ) aus β beim Umkrystallisieren aus warmem Aether: weisse Nädelchen Fp. 120°. l. c. 2095.

S. 575. Z. 7 v. o. lies:

Hausdörfer statt *Hansdörfer*.

S. 576. Z. 1 v. u. lies:

Hausdörfer statt *Hansdörfer*.

S. 578. Streiche Z. 15 bis 17 v. o.

Z. 18 v. o. lies:
II. statt III.

S. 579. Z. 1 v. o. lies:
2) $C_{11}H_{11}O_2N_3$ statt $C_{11}H_{11}O_2N$.

Nach Z. 4 schalte ein:
$C_{11}H_{11}O_2N_3$

b) Benzolazocyanessigäther $C_6H_5—N{=}N—C(H)(COOC_2H_5)—CN$

Zwei Modifikationen: α) Fp. 108°; β) Fp. 82°. *Krückeberg*, J. pr. [2] 46, 519; 49, 327; vergl. *Claisen*, A. 277, 188.

Nach Z. 4 v. o. schalte ein:
$C_{12}H_{13}O_2N_3$

$CN—C(=N—NH—C_6H_4—CH_3)—CO . OC_2H_5$ $C_2H_5O . CO—C(=N—NH—C_6H_4—CH_3)—CN$

Toluolazocyanessigester.

a) Ortho:
Zwei Modifikationen: α) labil Fp. 85°; β) stabil Fp. 133°.

b) Para:
Zwei Modifikationen: α) labil Fp. 116—118°; β) stabil Fp. 75°.

$C_{13}H_{15}O_2N_3$
m-Xylolazocyanessigester.

Zwei Modifikationen: α) labil Fp. 74—75°; β) stabil Fp. 166°.

$C_{14}H_{17}O_2N_3$
Pseudocumolazocyanessigester.

Zwei Modifikationen: α) labil Fp. 100°; β) stabil Fp. 136°. *Krückeberg*, J. pr. [2] 49, 343.

Nach Z. 4 v. o. schalte ein:

3) $C_{16}H_{21}O_2N_3$. a) Limonennitrosonitrolanilide s. o. p. 334 und 337.
b) Dipentennitrosonitrolanilid s. o. p. 340. —

Nach Z. 3 v. u. schalte ein:

III. CnH2n—14O2N4.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$

Oxaldianiliddioxim

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.NH—C & —— & C—NH.C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{array}$$

Eine Modifikation: Fp. 215° bezw. 210°, welche nach *Hollmann* (R. XII, 292) die obige Syn-Konfiguration besitzt.

S. 581. Nach Z. 11 v. o. schalte ein:

5) $C_{18}H_{35}O_3N$

Ketoxim-stearinsäuren

$$\begin{array}{cc} C_8H_{17}—C—(CH_2)_8—COOH & C_8H_{17}—C—(CH_2)_8—COOH \\ \| & \| \\ N—OH & HO—N \end{array}$$

Gemisch der beiden Stereoisomeren: Öl. *Baruch*, B. XXVII, 173.

Nach Z. 11 v. o. schalte ein:

6) $C_{22}H_{43}O_3N$

Ketoxim-behensäuren

$$\begin{array}{cc} C_8H_{17}—C—(CH_2)_{12}—COOH & C_8H_{17}—C—(CH_2)_{12}—COOH \\ \| & \| \\ N—OH & HO—N \end{array}$$

Baruch weist durch die Untersuchung der Spaltungsprodukte (B. XXVII, 177) nach, dass die Ketobehensäure bei der Oximierung ein Gemisch der beiden Modifikationen gibt.

S. 582. Z. 9 v. o. füge bei:

Das Nitro-o-Kresol (1, 2, 5) existiert in zwei monotropen Modifikationen. *Lehmann*, Molekularphysik I, 203.

Nach Z. 17 v. u. schalte ein:

$C_9H_{10}O_3N$

Asarylantialdoxim

$$\begin{array}{c} H—C—C_6H_3(OCH_3)_2 \\ \| \\ N—OH \end{array}$$

Ueber verschiedene labile Modifikationen dieses Körpers vergl. *Fabinyi*, Ph. Ch. XII, 57. Dieselben entstehen durch Zerlegung der unten p. 1006 sub $C_9H_{11}O_3NCl$ beschriebenen Chlorhydrate.

Z. 5 v. u. schalte ein:

Vergl. die übrige Litteratur bei *Arzruni*, p. 52 des p. 625 zitierten Buches.

Nach VI. 1) schalte ein:

$C_8H_7O_3N$

Piperonalaldoxim

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3-C(H)=N-OH \quad \text{Syn.}$$

$$CH_2\langle O_2 \rangle C_6H_3-C(H)=N-OH \quad (HO-N) \quad \text{Anti.}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 146°; β) Anti. Fp. 104°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 526.

S. 583. sub 3 a) lies:

»CH_3.CO—O—**N**« und »**N**—O—CO . CH_3« statt »HO—**N**« bezw. »**N**—OH«.

Nach Z. 1 v. u. füge bei:

p-Aethoxybenzsynaldoximacetat:

$$C_2H_5 . O . C_6H_4-C(H)=N-O-CO.CH_3$$

Eine Modifikation: Fp. 136°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 518.

S. 585. Nach Z. 1 v. o. schalte ein:

$C_{14}H_{13}O_3N$.

Dibenzhydroxylamin

$$C_6H_5-C(OH)=N-O . COC_6H_5 \quad \text{und} \quad C_6H_5CO-N(H)-O . CO . C_6H_5$$

Besprechung der Konstitution: *Minunni* und *Ortoleva*, G. XXII [2] 237.

S. 586. Vor Z. 9 v. u. schalte ein:

III. CnH2n—6O3N2.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$

$$CH_3 . O . C_6H_4-C(H)=N-O . CONH . C_6H_5 \quad \text{Syn.}$$

$$CH_3O . C_6H_4-C(H)=N-O . CONH . C_6H_5 \quad (C_6H_5.NHCO . O-N) \quad \text{Anti.}$$

Carbanilidoanisaldoxim, Anisaldoximphenylcyanat.

I. Ortho: Eine Modifikation.

II. Para: Drei Modifikationen: α) aus Syn: Fp. 80°, hellgelbe Blättchen; β) aus Syn: Fp. 82°, weisse büschelförmig angeordnete Nadeln; γ) aus Anti: Fp. 103°. *Goldschmidt* und *Rietschoten*, B. XXVI, 2089.

S. 587. Vor Z. 6 v. o. schalte ein:

I. Ortho: Zwei Modifikationen: α) = Syn = dünnflüssiges Oel; β) Anti Fp. 58°. Ausserdem ein sogenannter Stickstoffmethyläther: Fp. 92°. *Gabriel,* B. XV, 3061; *Goldschmidt* und *Rietschoten,* B. XXVI, 2103.

Nach Z. 9 v. u. schalte ein:

4) $C_{10}H_{12}O_3N_2$

$$\underset{\alpha}{\begin{array}{c} CH_3O.C_6H_4{-}C{-\!\!-\!\!-}C{-}CH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ N.OH \;\; HO.N \end{array}} \qquad \underset{\beta}{\begin{array}{c} CH_3O.C_6H_4{-}C{-\!\!-}C{-}CH_3 \\ \| \quad \| \\ HO.N \;\; HO.N \end{array}}$$

Diisonitrosoanetol.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 125°; β) 206°. *Boeris,* G. XXIII [2] 165.

$C_{14}H_{16}O_5N_2$
Diacetyldiisonitrosoanetol.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 89°; β) Fp. 104°. *Boeris,* G. XXIII [2] 165. Konfiguration siehe: $C_{10}H_{12}O_3N_2$: Diisonitrosanetol, S. 1000.

Z. 7 v. u. lies:

CnH2n—12O3N2 statt **CnH2n—10O3N2.**

S. 589. Z. 1 v. o. lies:

CnH2n—16O3N2 statt **CnH2n—16O3N2.**

Vor Z. 3 v. u. schalte ein:

$C_{16}H_{16}O_3N_2$

a) Carbo-o-toluido-p-anisaldoxim,
p-Anisaldoxim-o-tolylcyanat

$$\underset{\text{Syn}}{\begin{array}{l} CH_3.O.C_6H_4{-}C{-}H \\ \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\quad N{-}O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}} \qquad \underset{\text{Anti}}{\begin{array}{l} H{-}C{-}C_6H_4.O.CH_3 \\ \quad\;\; \| \\ N{-}O.CO.NH.C_6H_4.CH_3 \end{array}}$$

Drei Modifikationen: α) aus Syn: Fp. 81°; β) aus Syn: Fp. 98°; γ) aus Anti: Fp. 127°. *Goldschmidt* und *Rietschoten,* B. XXVI, 2090.

b) Carbo-p-toluido-p-anisaldoxim,
p-Anisaldoxim-p-tolylcyanat.

Drei Modifikationen: α) aus Syn und aus Anti: hellgelbe, schief

abgeschnittene Prismen, bei 70—80° weichwerdend, Fp. 106°; β) aus α beim Kochen mit Aether: farblose Nadeln, Fp. 106°; γ) aus Anti: weisse Säulen Fp. 126°. l. c. 2091.

c) Carbo-o-toluido-o-anisaldoxim, o-Anisaldoxim-o-tolylcyanat.

Eine (?) Modifikation. Aus Anti: weisse Prismen, Fp. 106°. Daneben entsteht ein Oel, l. c. 2094.

d) Carbo-p-toluido-o-anisaldoxim, o-Anisaldoxim-p-tolylcyanat.

Eine Modifikation. Aus Anti: farblose Nadeln, Fp. 131°. l. c. 2094.

Z. 1 v. u. lies:

$C_{18}H_{16}O_3N_2$ statt $C_{18}H_{10}O_3N_2$.

S. 591. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

CnH2n—7O4N.

$C_7H_5O_4N$

Metanitrobenzoësäure

```
            H   H
            |   |
           C — C
          /     \
O2N — C          C — H
          \     /
           C — C
            |   |
            H   COOH
```

Drei physikalisch-isomere trikline Modifikationen: Fp. für alle drei 141—142°. Z. Kr. I, 391, 505; IV, 57. —

Nach V. 1) schalte ein:

$C_{10}H_9O_4N$

Piperonalsynaldoximacetat

```
     O
   /   \
CH2     C6H3 — C — H
   \   /        ||
     O          N — O . COCH3
```

Fp. 99°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 526.

Nach Z. 3 v. o. schalte ein:

$C_{11}H_{13}O_4N$

Acetylasarylantialdoxim

```
H — C — C6H3(OCH3)2
    ||
    N — O — COCH3
```

Zwei Modifikationen: α) gelblich hellgrau Fp. 139,8°; β) grünlich hellgrau Fp. 139,9°. *Fabinyi*, Ph. Ch. XII, 572.

S. 592. Z. 8 v. o. füge bei:

A. ch [7] I, 485.

S. 593. Z. 16 v. u. lies:

c) γ: Fp. 112° statt 41—42°.

Z. 14 v. u. schalte ein:

Lehmann (Z. Kr. I. 628) fand eine vierte weit niedriger schmelzende Modifikation.

S. 596. Vor 2) schalte ein:

$C_9H_8O_4N_2$

m-Nitrobenzsynaldoximacetat. $NO_2 . C_6H_4—C—H$ ‖ $N—O . CO . CH_3$

Fp. 75°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 525.

Vor V. 2) schalte ein:

$C_9H_8O_4N_2$

p-Nitrobenzaldoximacetat: $NO_2 . C_6H_4—C—H$ ‖ $N—O . CO . CH_3$

Fp. 75—76°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 523.

Vor Z. 12 v. u. schalte ein:

CnH2n—12O4N2.

$C_{12}H_{16}O_4N_2$

p-Diamidoterephtalsäurediäthylester. $C_2H_5O.CO—C\langle^{C(H)—C(NH_2)}_{C(NH_2)—C(H)}\rangle C—COOC_2H_5$

Zwei bei 166,5° schmelzende Modifikationen: a) hexagonal-rhomboëdrisch (stabil); b) monoklin (labil). *Muthmann*, Z. Kr. XV, 64.

Z. 10 v. u. lies:

$C_{16}H_{16}O_4N_2$ statt $C_{16}H_{15}O_4N_2$.

S. 598. Z. 3 v. o. lies:

CnH2n—32O4N2 statt **CnH2n—32O4N2.**

S. 599. Z. 20 v. u. füge bei:
«Motochemisches»: *Molinari*, J. pr. [2] 48, 131.

S. 600. Vor Z. 15 v. u. schalte ein:

CnHmO4N5.

$C_{24}H_{19}O_4N_5$

Trianilidodinitrobenzol. $C_6H\begin{cases}(NHC_6H_5)_3\\(NO_2)_2\end{cases}$

Ueber zwei Modifikationen und Versuche, sie nach Art der Stereoisomeren umzulagern vergl. *Jackson* und *Herman*, Am. XVI, 39.

S. 604. Vor III. 2. schalte ein:

$C_{10}H_{14}O_6N_2$

```
              CH3                                CH3
              |                                  |
CH3.O.CO—C—C—CO.O.CH3        CH3.O.CO—C—C—CO.O.CH3
              |   ⋱N                             |   ⋱N
              |  /                               |  /
CH3.O.CO—C—NH                         H—C—NH
              |                                  |
              H                                  CO.OCH3
```

Methylpyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester.

Zwei (?) Modifikationen: α) Fp. 86°; β) Oel (?). *Buchner* und *Dessauer*, B. XXVII, 177.

S. 607. Nach Z. 3 v. o. schalte ein:

CnH2n—8O8N2.

$C_{12}H_{16}O_8N_2$

```
                 CO.O.CH3                              CO.O.CH3
                 |                                     |
CH3O.CO.CH2—C—C—CO.O.CH3        CH3O.CO.CH2—C—C—CO.O.CH3
                 |   ⋱N                                |   ⋱N
                 |  /                                  |  /
            H—C—NH                         CH3.O.CO—C—NH
                 |                                     |
                 CO.O.CH3                              H
```

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonessigsäuremethylester.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 104°; β) 153°. *Buchner* und *Witter*, B. XXVII, 869, 873.

Vor Z. 2 v. u. schalte ein:

$C_nH_mO_{11}N_3$.

$C_{18}H_{18}O_{11}N_8$

Anilidotrinitrophenyltartronsäureäthylester.

$$\left.\begin{matrix}(NO_2)_3\\C_6H_5NH\end{matrix}\right\} C_6H-\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\underset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$$

Zwei Modifikationen: α) rot Fp. 143°; β) gelb Fp. ca. 122°. *Jackson* und *Bentley*, Am. XIV, 348; vergl. *Jackson* und *Herman*, Am. XVI, 36.

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

29. $C_nH_mO_{12}N_6$.

$C_{12}H_{24}O_{12}N_6 + 9H_2O$

Mellitsaures Ammonium. $C_6(COONH_4)_6$

Zwei rhombische Modifikationen: *Rose*, P. 7, 385.

S. 609. Vor Z. 10 v. o. schalte ein:

$C_nH_{2n-10}ONCl$.

$C_8H_{16}ONCl$

Chlorhydrinpiperidin.

$$1.\ C_5H_{10}N-CH_2-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H \qquad 2.\ C_5H_{10}N-CH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H\ (?)$$

Zwei Modifikationen: 1) Fp. des HCl-Salzes 156,5°; Pt-Salz: hochgelbe Säulen, geht mit NaOH in die Base

$$C_5H_{10}N-CH_2-CH\overset{O}{\diagup\diagdown}CH_2$$

über, welche HCl addiert und das Isomere 2) liefert, dessen Pt-salz goldgelbe Blättchen darstellt. *Niemilowicz*, M. XV, 120. — Ob hier Stereoisomerie vorliegt, muss zweifelhaft erscheinen, so lange nicht die strukturisomere Verbindung:

$$C_5H_{10}N-CH_2-\overset{\displaystyle Cl}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle OH}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-H$$

mit diesen Körpern verglichen ist.

S. 610. Nach Z. 2 v. o. schalte ein:

CnH2n—15ON2Cl.

$C_{12}H_9ON_2Cl$

$Cl—C_6H_4—N$ / ‖ / $HO—C_6H_4—N$ $Cl—C_6H_4—N$ / ‖ / $N—C_6H_4—OH$

Versuche zwei Acetate der beiden Modifikationen des Orthochlorbenzolazophenols im Sinne obiger Stereoformeln darzustellen, misslangen. *Hewitt,* B. XXVI, 2976.

Vor Z. 5 v. u. schalte ein:

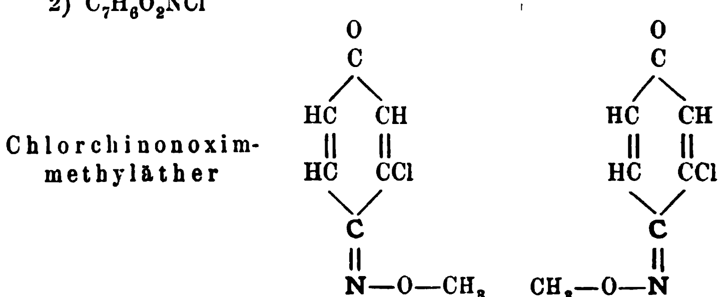
p-Chlorbenzsynaldoximacetat: Fp. 77—78°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 519.

Z. 14 v. u. lies:

200 statt 100.

Vor Z. 13 v. u. schalte ein:

2) $C_7H_6O_2NCl$



Chlorchinonoxim-methyläther

Zwei Modifikationen: α) Fp. 123°; β) Fp. 97°, die *Bridge* (A. 277, 90) für strukturisomer, *Kehrmann* (B. XXVII, 219) für stereoisomer im Sinne obiger Formeln erklärt.

S. 611. Z. 1, 5 und 9 v. u. füge bei:

Tarugi, G. XXIV [1], 229.

S. 612. Vor Z. 10 v. o. schalte ein:

$C_9H_{12}O_3NCl$

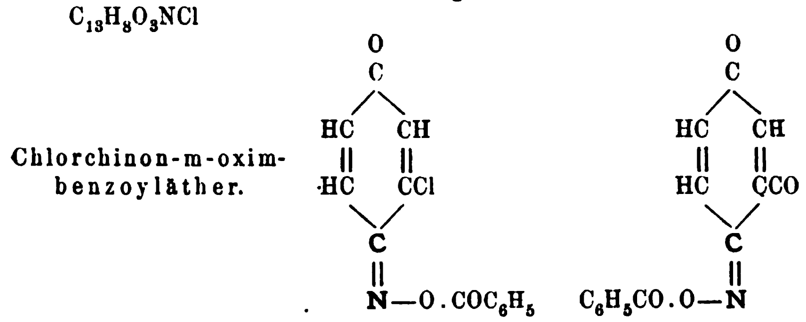
Asarylaldoximchlorhydrat $H—C—C_6H_2(OCH_3)_3$ / ‖ / $Cl—N—OH$ / | / H

Drei Modifikationen des Antialdoxims: α) stabile, goldgelb Fp. 154°; β) labile, rot Fp. 161,6°; γ) labile, gelblichgrün Fp. 159,4°. *Fabinyi*, Ph. Ch. XII, 564.

Vor Z. 16 v. o. schalte ein:

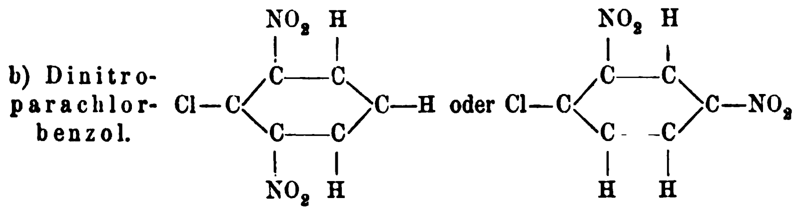
$C_nH_{2n-18}O_3NCl$.

$C_{13}H_8O_3NCl$



Zwei Modifikationen: α) Fp. 171°; β) Fp. 158°. *Bridge* (A. 277, 102) hält dieselben für strukturisomer, *Kehrmann* (B. XXVII, 217) für stereoisomer im Sinne obiger Formeln.

Vor Z. 4 v. u. schalte ein:



Zwei Modifikationen: a) rhombisch, Fp. 50°; b) rhombisch-sphenoïdisch. *Bodewig*, Z. Kr. I, 590 vgl. hierzu *Beilstein*, Handbuch II. Aufl. II, 61.

S. 613. Vor Z. 4 v. u. schalte ein:

C_7H_6ONBr

m-Brombenzaldoxim

$$\begin{array}{ccc} Br.C_6H_4—C—H & & Br.C_6H_4—C—H \\ \| & & \| \\ N—OH & & HO—N \\ \text{Syn} & & \text{Anti} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 104°; β) Anti. Fp. 72°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 525.

Z. 5 v. u. lies:

$C_9H_{10}ONBr$ statt $C_9H_{10}O_6NBr$.

Nach Z. 6 v. u. schalte ein:

C_7H_6ONBr

$$\begin{array}{cc} Br.C_6H_4—C—H & Br.C_6H_4—C—H \\ \| & \| \\ N—OH & HO—N \\ \text{Syn} & \text{Anti} \end{array}$$

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 128°; β) Anti. Fp. 110—111°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 520.

S. 614. Nach IV. schalte ein:

CnH2n—10O2NBr.

$C_9H_8O_2NBr$

p-Brombenzsynaldoximacetat: $\begin{array}{c} Br.C_6H_4—C—H \\ \| \\ N—O.CO.CH_3 \end{array}$

Fp. 91—92°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 519.

Z. 22 v. o. lies:

CnH2n—21O2NBr2 statt **CnH2n—19O2NBr4.**

S. 617. Vor Z. 13 v. o. schalte ein:

$C_9H_{12}O_3NBr$

Asarylaldoximbromhydrat $\begin{array}{c} H—C—C_6H_3(OCH_3)_2 \\ \| \\ Br—N—OH \\ | \\ H \end{array}$

Zwei Modifikationen: α) gelblich-hellbraun Fp. 163,7°; β) hell, reinrotbronzefarben Fp. 161,9°. *Fabinyi*, Ph. Ch. XII, 573.

Vor Z. 13 v. o. schalte ein:

CnH2n—9O3N2Br.

$C_{10}H_{11}O_3N_2Br$
Diisonitrosobromanetol.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 143—144°; β) Fp. 190°. *Boeris*, G. XXIII [2], 165. Konfigurationen siehe: $C_{10}H_{12}O_3N_2$, Diisonitrosoanetol (p. 1001).

Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

XIII. **CnH2n—13O5N2Br.**

$C_{14}H_{15}O_5N_2Br$
Diacetyldiisonitrosobromanetol.

Zwei Modifikationen: α) Fp. 101—102°; β) Fp. 130—131°. *Boeris*, G. XXIII [2], 165. Konfigurationen s. $C_{10}H_{12}O_8N_2$, Diisonitrosoanetol p. 1001.

S. 618. Nach Z. 1 v. o. schalte ein:

C_7H_6ONJ

p-Jodbenzaldoxim

```
J.C6H4—C—H          J.C6H4—C—H
       ||                  ||
       N—OH             HO—N
     Syn                  Anti
```

Zwei Modifikationen: α) Syn. Fp. 160°; β) Anti. Fp. 122°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 521.

Vor Nro. II. schalte ein:

$C_nH_{2n-10}O_2NJ$.

$C_9H_8O_2NJ$

p-Jodbenzsynaldoximacetat:

```
J.C6H4—C—H
       ||
       N—O.CO.CH3
```

Fp. 127°. *Hantzsch*, Ph. Ch. XIII, 521.

S. 619. Z. 2 v. o. füge bei:
Wolff, Diss. Berlin 1893, 64.

Z. 11 v. o. füge bei:
Wolff, Diss. Berlin 1893.

Z. 16 v. o. füge bei:
Wolff, Diss. Berlin 1893, 63.

Z. 18 v. u. füge bei:
Wolff, Diss. Berlin 1893, 66.

S. 620. Nach Z. 6 v. o. schalte ein:

Verbindungen, welche Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff und Halogene enthalten.

$C_{14}H_{16}N_3SJ$.

Diphenylsulfosemicarbazidjodmethylat.

```
             CH3                        CH3
             |                          |
C6H5NH—C—S.HJ          C6H5NH—C—S.HJ
       ||                       ||
C6H5NH—N                        N—NHC6H5
```

Zwei Modifikationen: α) Fp. 164°; β) Fp. 245°. *Wolff*, Diss. Berlin 1893, 60.

Z. 2 v. u. lies:

CnH2n + 1O2SN statt **CnH2n + 1O2NS.**

S. 621. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

CnH2n—11O3SN.

$C_{10}H_9O_3SN$

Chinaldinsulfosäure. $HO.SO_2.C_6H_3:C_3H_2N(CH_3)$.

Drei Modifikationen: Zwei monokline und eine trikline. *Haushofer*, Z. Kr. VIII, 393.

$C_{10}H_9O_3SN$

α-Naphtylaminsulfosäure. $C_{10}H_6 \langle {N \langle {H \atop H}} \atop {SO_2—O—Na} \rangle$

Das Natriumsalz existiert in zwei physikalisch-isomeren Modifikationen. *Lehmannn*, Z. Kr. XII, 379. Molekularphysik I, 599.

CnH2n—4O3SN2.

$C_6H_8O_3SN_2$

Metadiamidobenzolsulfosäure. $\left. {1\ NH_2 \atop 3\ NH_2} \right\rangle C_6H_3—SO_2.OH$

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen: a) monoklin; b) triklin. *Levin*, Dissertat. Göttingen 1870. Z. Kr. VII, 521.

S. 622. Nach Z. 4 v. o. schalte ein:

$C_{14}H_{18}O_6SN_4$

Nitro-o-toluidinsulfat $\left[\left. {CH_3 \atop NO_2} \right\rangle C_6H_3—NH_3 \right]_2 SO_4$

Zwei physikalisch-isomere Modifikationen des rhombischen Systems. *Lehmann*, Z. Kr. VIII, 436 und Molekularphysik I, 403; II, 543. —

Borhaltige Verbindung.

$C_{10}H_9O_2B$

β-Naphtylborsäure. $C_{10}H_7—B(—OH)—O—H$

Zwei Modifikationen: α) breite Blätter Fp. 248°; β) feine Nadeln Fp. 266°. β entsteht, wenn α in wenig Alkohol gelöst und die Lö-

sung in kaltes Wasser gegossen wird. β) geht durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser wieder in α über. Beide Modifikationen gehen (α, wie es scheint, schneller) über Schwefelsäure in dasselbe Oxyd $C_{10}H_7.B:O$ über. *Michaelis,* B. XXVII, 254.

S. 623. Vor 2. schalte ein:

$SnC_{12}H_{30}SO_4$

Schwefelsaures Zinntriäthyl.

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & C_2H_5 & \\ & | & & | & \\ C_2H_5- & Sn & -O-SO_2-O- & Sn & -C_2H_5 \\ & | & & | & \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

Zwei Modifikationen: a) hexagonal (stabil); b) regulär (labil). Z. Kr. IV, 290.

Sub 3. schalte ein:

$Hg_5N_2C_8H_{24}Cl_{12}$

Diäthylammonium-Quecksilberchlorid.

$$\begin{array}{ccccc} & C_2H_5 & & C_2H_5 & \\ H\diagdown & | & & | & \diagup H \\ & N & -[HgCl_2]_5- & N & \\ Cl\diagup & | & & | & \diagdown Cl \\ & C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

Zwei monokline Modifikationen: *Arzruni* (in dem p. 625 zitierten Buch) p. 49.

Z. 1 v. u. füge bei:

Z. Kr. IV, 325; VI, 463. —

S. 624. Nach Z. 11 v. o. schalte ein:

4) $PtN_2C_{16}H_{28}Cl_6$

Tropidinplatinchlorid.

$$Cl_6Pt\left(\begin{array}{ccccc} & CH_3 & H & H & \\ & | & | & | & \\ & & C = & C & \\ -N & & & & CH_2 \\ & | & C- & C & \\ & H & & H_2 & \\ & & H \quad CH & & \\ & & \| & & \\ & & CH_2 & & \end{array}\right)_2$$

Zwei Modifikationen: a) monoklin; b) rhombisch. *Bodewig,* Z. Kr. V, 566. — *Arzruni* bei *Einhorn,* B. XXIII, 1342.

Vor T. schalte ein:

$Na_6Cr_2C_{12}O_{24} + 9H_2O$

Oxalsaures Chromoxyd-Natrium. $\left[Cr \begin{array}{l} / O-CO-CO-O-Na \\ -O-CO-CO-O-Na \\ \backslash O-CO-CO-O-Na \end{array} \right]_2 + 9H_2O$

Zwei Modifikationen: a) regulär-tetraëdrisch (rot); b) monoklin (blau). *Arzruni* (in dem p. 625 zitierten Buch) p. 49.

S. 625. Sub IV. **Oxyde** schalte ein:

H2O, Eis: a) hexagonal-rhomboëdr. — b) regulär (entsprechend dem Cuprit). *Prendel*, Russ. Bergjournal 1889, 340; Z. Kr. XXII, 76.

S. 633. Vergleiche die Einwände *Jörgensen's* (Z. a. Ch. V, 147 bis 196) gegen *Werner's* Darlegungen.

S. 634. Nach Z. 1 v. u. schalte ein:

Vgl. hierzu die Betrachtungen *Kurnakoff's*. J. r. G. XXV, 693.

S. 635. *A. Michael* (vgl. oben p. 38) äussert sich gelegentlich der Versuche über Darstellung ringförmiger Derivate des Guanidins [1]. dahin, dass, wie er schon früher vermutet hatte (s. o.) die Ursache der Erscheinung der Ringschliessung in der That »in der räumlichen Verteilung der Atome im Molekül« zu suchen sei. Er meint sodann, dass die »Erscheinung des Ringschliessens eine periodische Funktion der Kettenlänge« sei. Von diesem Standpunkt aus sei die Ermittelung des Punktes dieser Periodizität von fundamentaler Bedeutung für die eventuelle Ermittelung der räumlichen Verteilung der Atome in der Molekel. Als Beitrag zur Ermittelung dieses Punktes dient die Reaktion des Guanidins mit Säureestern.

$$HN{=}C\begin{array}{l} / NH_2 \\ \backslash NH_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} C_2H_5O.CO \backslash \\ C_2H_5O.CO / \end{array} X = 2C_2H_5OH + HN{=}C\begin{array}{l} / N-CO \\ \backslash N-CO \end{array} > X$$

Der Ringschluss gelang nicht bei Kohlensäure I und Bernsteinsäure (II), wohl aber bei Oxalester III) und Malonsäureester IV).

$$\text{I}\quad HN{=}C\begin{array}{l} / NH \backslash \\ \backslash NH / \end{array} CO \qquad \text{III}\quad HN{=}C\begin{array}{l} / NH-CO \\ \quad\quad | \\ \backslash NH-CO \end{array}$$

$$\text{II}\quad HN{=}C\begin{array}{l} / NH-CO-CH_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \backslash NH-CO-CH_2 \end{array} \qquad \text{IV}\quad HN{=}C\begin{array}{l} / NH-CO \backslash \\ \backslash NH-CO / \end{array} CH_2$$

Hiernach entsteht also das fünf- und sechsgliedrige, nicht aber das vier- und siebengliedrige Gebilde. —

1) Journ. f. prakt. Chemie [2] 49, 27.

S. 640. Bei N. 2 füge bei:
Ringschlüsse: B. XXVII, 177.

S. 644. Bei I, 1 a) füge bei:
Ringschlüsse: B. XXVII, 875, 878, 880.

S. 645. Z. 7 v. o. füge bei:
B. XXVII, 103, 966.

Z. 8 v. o. füge bei:
Soc. 65, 788.

Vor dem Sechseck lies:
4 statt 3.

S. 648. *B. Diamand* (Ch. Z. 1894, 155) stellt Molekularstrukturen für Benzol, Naphtalin, Phenanthren auf mit Zugrundelegung von Tetraëdern.

S. 649. Z. 16 v. o. schalte ein vor »*Claus*«:
48, 576.

Z. 18 v. o. füge bei:
Brühl, J. pr. [2] 49, 201.
Vaubel, ibid. 308.

Z. 5 v. u. füge bei:
Soc. 65, 86.

Z. 6 v. u. schalte ein:
J. pr. [2] 45, 601.

Z. 9 v. u. schalte ein:
Bl. [3] IX. 986. — Bull. acad. R. d. Belgique XXVII, 36.

Z. 10 v. u. füge bei:
B. XXVI, 2700; XXVII, 103, 217, 563.

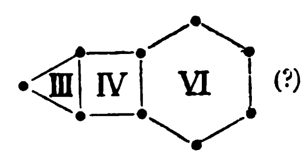
S. 650. Vor dem Achteck lies:
»6« statt »5«.

Z. 9 v. u. füge bei:
B. XXVII, 104.

Z. 8 v. u. füge bei:
Soc. 65, 228.

Z. 2 v. u. schalte ein bei »*Claus*«:
48, 576.

S. 651. Vor Nr. 1 schalte ein:



Isomeres des Indens (?). Chem. N. 69, 82; Soc. 65, 231.

Z. 5 v. o. füge bei:
B. XXVII, 113.

S. 652. In der untersten Fig. lies:
»V« statt »VI«.

S. 654. Bei V, 2. »Truxon« füge bei:
Chem. N. 68, 266.

S. 656. Z. 7 v. o. füge bei:
Ueber das Refraktionsvermögen des Sauerstoffs in den heterocyclischen Kernen vgl. *Nasini* und *Carrara*, G. XXIV [1], 256.

Z. 17 v. o. schalte ein:
M. XV, 120.

S. 657. Z. 4 v. u. füge bei:
B. XXVII, 124.

S. 658. Z. 2 v. o. ist einzuschalten:
dass zuerst *Erlenmeyer* (B. XIII, 305) darauf hinwies, dass die Laktone erst mit der Vierzahl von Kohlenstoffatomen, ähnlich wie beim Bernsteinsäureanhydrid existieren würden.

Z. 6 v. u. füge bei:
Soc. 63, 1330.

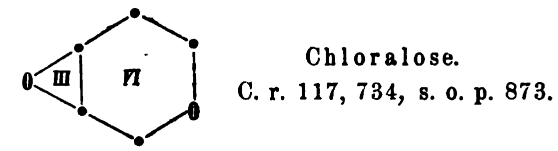
Z. 5 v. u. füge bei:
J. pr. [2] 48, 526.

S. 661. Z. 2 v. o. füge bei:
Am. XVI, 192.

S. 663. Z. 3 v. o. füge bei:
B. XXVII, 882.

Z. 5 v. o. schalte ein:
Pr. Nr. 136, 65.

S. 664. Vor Fig. 3 schalte ein:



Chloralose.
C. r. 117, 734, s. o. p. 873.

S. 666. Zu Fig. 12 füge bei:
A. 278, 185. — B. XXVI, 2969.

Bei Nr. 13 füge bei:

Betrachtungen über die relative Beständigkeit des Phtalidringes führen *Hjelt* (Ch. Z. 1894, 3) dazu anzunehmen, dass die Sprengung des Ringes am leichtesten beim Phtalid selbst, schwieriger beim Diphenylphtalid, am allerschwierigsten beim Phenolphtaleïn erfolgt.

Stereochemische Spekulationen über das Zustandekommen dieses Systems: *Vaubel*, J. pr. [1] 49, 316.

Weitere Ringschlüsse: A. 278, 53, 187.

Zu Fig. 14 füge bei:
A. ch. [7] I, 114.

Z. 4 v. u. füge bei:
B. XXVII, 738.

S. 667. Bei Nr. 16 füge bei:
B. XXVII, 832.

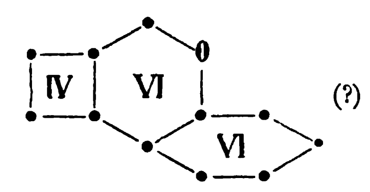
Bei Fig. 17 schalte ein:

Theoretisches und Stereochemisches über diese Kombination: *v. Baeyer*, A. 276, 264; *Merling*, A. 278, 54. —

Stereochemische Gründe für die Erschwerung dieses Ringschlusses bei Benzolderivaten: *Vaubel*, J. pr. [2] 49, 315.

Z. 8 v. o. füge bei:
G. XXIV [1], 45.

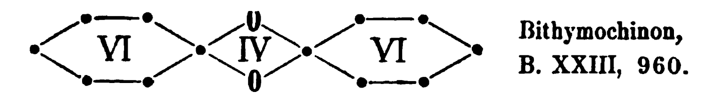
S. 668. Nach Nr. 2 schalte ein:



G. XXIII [2], 608.

Z. 13 v. o. schalte ein:
Chem. N. 69, 118.

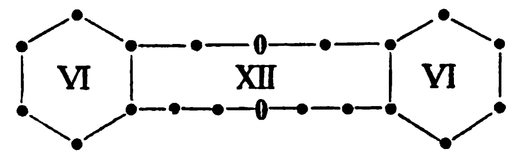
Nach Z. 1 v. u. schalte ein:



Bithymochinon, B. XXIII, 960.

S. 670. Zu Fig. 14 füge bei:
B. XXVI, 3078.

S. 672. Nach Fig. 24 schalte ein:



Anhydrid der Anhydrooxyvinylbenzoësäure. B. XXVII, 200.

Füge in die beiden Sechsecke von Fig. IV, 1 ein: VI. . . . VI.

S. 674. Zu Fig. 4: und

S. 675. Zu Fig. 6 füge bei:
Soc. 65, 78.

Ergänze im mittleren Ring von Fig. 9 die Zahl XVI.

S. 677. Schalte ein als 1. Zeile v. o.:

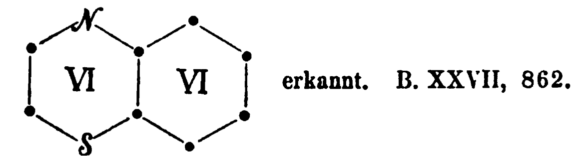
VIII. Oktocyclisches System.

Z. 3 v. u. füge bei:
Ueber das Refraktionsvermögen des Schwefels in den heterocyclischen Kernen vgl. *Nasini* und *Carrara*, G. XXIV [1], 256.

S. 680. Ergänze in Fig. II, 4, die Zahl V.

S. 684. Z. 1 v. u. füge bei:
Ueber das Refraktionsvermögen des Stickstoffs in den heterocyclischen Kernen vgl. *Nasini* und *Carrara*, G. XXIV [1], 256.

S. 685. Bei Nr. 2 schalte ein:
Phenylsulfocarbizine sind als Derivate des Systems:



erkannt. B. XXVII, 862.

Z. 4 v. o. füge bei:
Soc. 65, 11.

Zu Fig. 3 füge bei:
Soc. 65, 11.

S. 686. Z. 5 v. o. schalte ein:
B. XXVII, 973.

S. 687. Z. 2 v. o. schalte ein:
Soc. 65, 12.

Z. 5 v. o. schalte ein:
v. Rothenburg, B. XXVII, 957.

Z. 16 v. o. schalte ein:
B. XXVII, 956.

Z. 18 v. o. füge bei:
B. XXVII, 152, 222, 407.

Z. 19 v. o. füge bei:
G. XXIII [2], 419.

Z. 14 v. u. füge bei:
B. XXVII, 686, 690.

Bei Nr. 7 füge bei:
Ringschlüsse: A. 278, 274, 294. — B. XXVII, 771. 783, 790, 868, 877, 879, 946.

S. 688. Z. 7 v. o. füge bei:
B. XXVII, 568, 583.

Z. 13 v. o. schalte ein:
J. pr. [2] 49, 32.

Bei Nr. 10 füge bei:
B. XXVII, 988.

Bei b) füge bei:
B. XXVII, 1038.

Z. 17 v. o. füge bei:
B. XXVII, 152.

Z. 5 v. u. füge bei:
B. XXVII, 187.

S. 689. Z. 4 v. o. füge bei:
B. XXVII, 323.

Z. 2 v. u. füge bei:
B. XXVII, 980.

S. 691. Z. 5 v. o. füge bei:
B. XXVII, 278.

Z. 6 v. o. füge bei:
J. pr. [2] 49, 32.

Z. 7 v. o. füge bei:
B. XXVII, 169.

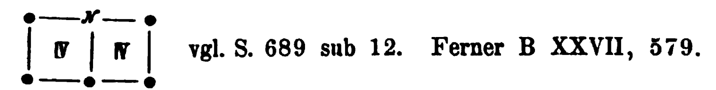
Bei Nr. 15 füge bei:
Ringschlüsse: Soc. 65, 188.

Bei Nr. 17 füge bei:
G. XXIV [1], 295.

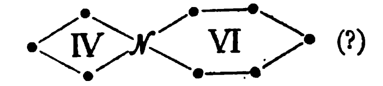
S. 692. Bei Nr. 19 füge bei:
B. XXVII, 986.

S. 693. Bei Nr. 26 füge bei:
G. XXIV [1], 293.

S. 694. Nach Fig. 4 schalte ein:

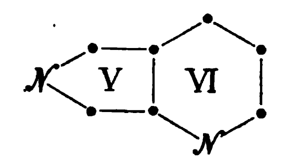


S. 695. Vor Nr. 9 schalte ein:



Chlorpiperiliumhydrin. M. XV, 127.

S. 696. Nach Nr. 17 schalte ein:



Chinolinsäureimid. B. XXVII, 839.

S. 697. Z. 10 v. u. füge bei:
B. XXVII, 606.

S. 698. Z. 5 v. o. füge bei:
Zbl. 1894 [1], 312.

Z. 6 v. u. füge bei:
B. XXVII, 911.

S. 699. Z. 2 v. o. füge bei:
B. XXVII, 198.

Vor Nr. 24 schalte ein:
B. XXVII, 837.

Bei Fig. 25 füge bei:
Vgl. *Rosenstiehl*, Bl. [3] XI, 212

S. 700. Z. 3 v. o. füge bei:
B. XXVII, 34.

Bei Nr. 28 füge bei:
Ringschlüsse: B. XXVII, 928.

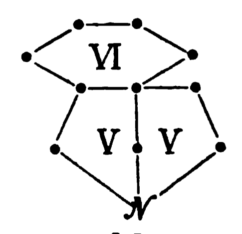
Z. 3 v. o. schalte ein:
B. XXVII, 978.

Z. 5 v. o. füge bei:
J. pr. [2] 49, 318, 319.

S. 701. Bei Nr. 33 füge bei:
B. XXVII, 982.

S. 702. Bei Nr. 45 füge bei:
G. XXIV [1], 143.

S. 705. Vor Nr. 18 schalte ein:

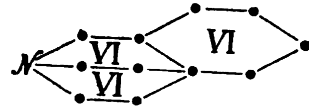


Methylen-Isochinolin. J. pr. [2] 49, 297.

Zu Fig. 19 füge bei:
B. XXVII, 472.

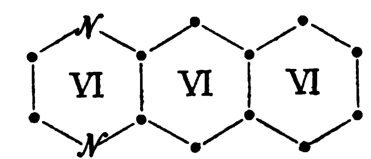
S. 707. Bei Nr. 30 füge bei:
B. XXVII, 765.

S. 710. Nach Nr. 43 schalte ein:



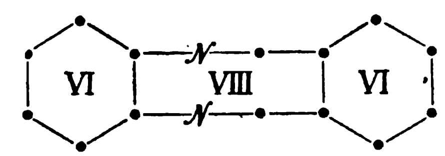
Bis-Methylen-Isochinolin. J. pr. [2] 49, 297.

S. 712. Nach Nr. 54 schalte ein:



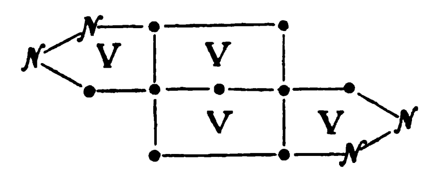
Chinoxalinderivate des 2, 3-Naphtylendiamins. B. XXVII, 765.

S. 713. Nach Nr. 61 schalte ein:



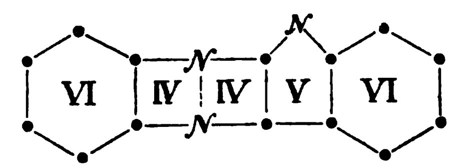
G. XXIV [1], 145.

S. 718. Nach Fig. 6 schalte ein:

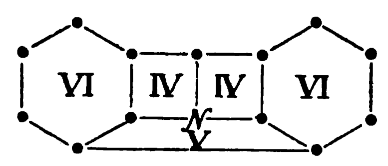


Benzobenzaldipyrazolon. B. XXVII, 472.

S. 724. Nach Nr. 3 schalte ein:

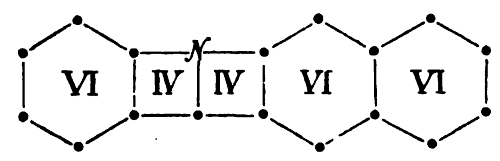


Toluindazin. A. 237, 345.



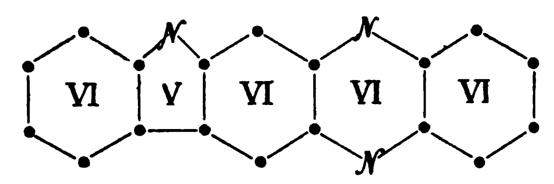
Carbazakridinderivat. G. XXI [2], 351.

Vor Nr. 4 schalte ein:



β-Naphtakridinderivat. B. XXVI, 3086.

S. 725. Nach Nr. 8 schalte ein:



Carbazolfluorindin. A. 262, 260.

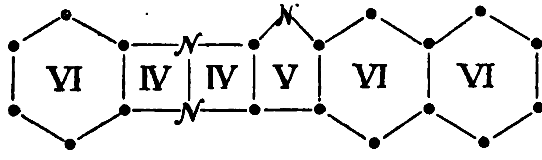
Nach Nr. 10 schalte ein:

Eine andere pentacyclische Kombination von sechsgliedrigen Systemen stellt das Pyrenolin dar. Vergl. *Kühling* 1893, 411.

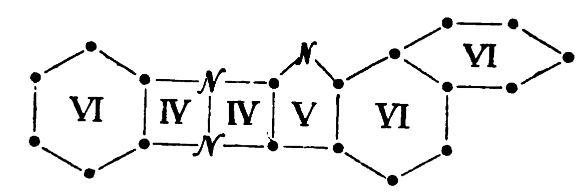
S. 726. Zu Nr. 12 füge bei:

Eine andere pentacyclische Kombination dieser Systeme s. B. XXIII, 1357. — Soc. 63, 1289.

S. 727. Vor Nr. 1 schalte ein:

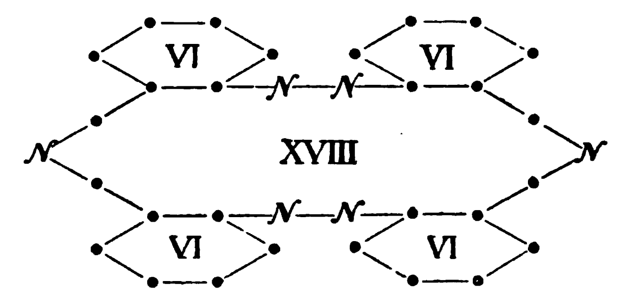


β-Naphtisatin und Toluylendiamin. B. XXI, 116.



α-Naphtisatin und Toluylendiamin. B. XXI, 118.

Nach Nr. 16 schalte ein:

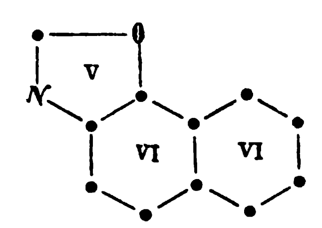


Bimeres o-Azodibenzylamin. B. XXIV, 3558; XXVI.

S. 732. Bei Nr. 6 füge bei:
B. XXVII, 988.

S. 737. Bei Nr. 15 füge bei:
B. XXVII, 928.

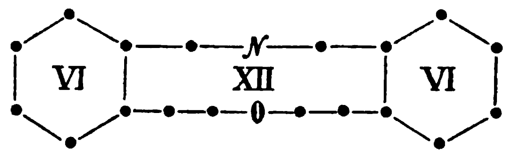
S. 740. Nach Nr. 7 schalte ein:



Phenylnaphtoxazol. B. XV, 1846.

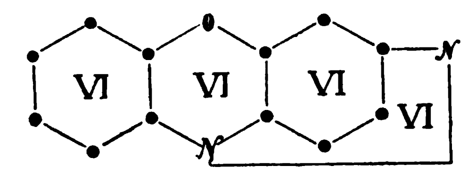
Bei Fig. 10 füge bei:
B. XXVII, 680.

S. 741. Nach Nr. 15 schalte ein:



Anhydrooxyvinylbenzoësäureimid. B. XXVII, 201.

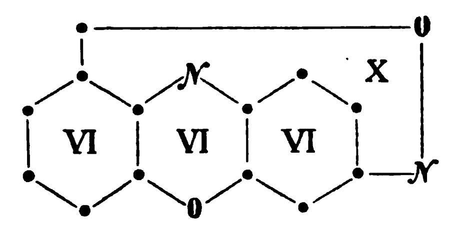
S. 743. Nach Fig. 10 schalte ein:



Gallocyanin. Bl. [3] XI, 86. — C. r. 118, 473.

Ueber die Unwahrscheinlichkeit des Ringschlusses zwischen den beiden Stickstoffatomen vergl. die Bemerkung p. 639.

Nach Nr. 10 schalte ein:



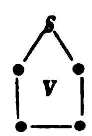
Gallocyanin. Ch. R. XVIII, 3.

S. 746. Zu Fig. 4 bei «Ringschlüsse» füge bei:
G. XXIV [1], 66.

Z. 4 v. u. füge bei:
B. XXVII, 615.

Bei Nr. 4 füge bei:
B. XXVII, 1012.

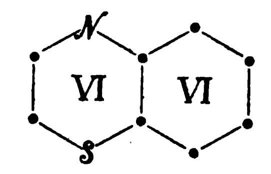
Nach Nr. 7 schalte ein:



Thionylsulfocarbazon. B. XXVI, 2495.

S. 748. Z. 6 v. u. lies:
«Thioflavin» statt «Thioflarin».

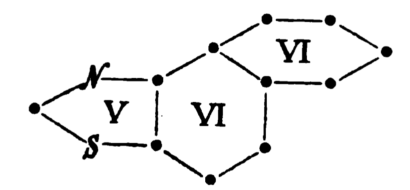
Nach Nr. 9 schalte ein:



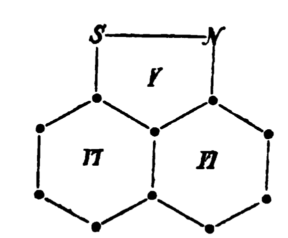
Phenylsulfocarbizin. B. XXVII, 862.

S. 749. Zu Nr. 3 und 4 füge bei:
Theoretisches: *Jacobson,* A. 277, 257.

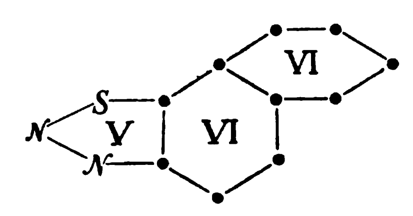
Nach Nr. 4 schalte ein:



Naphtothiazol. B. XX, 1798, 1898. A. 277, 257.

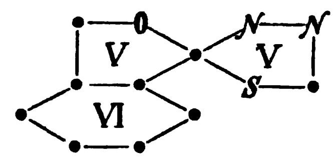


Anhydrid der o-Naphtylendiamindisulfosäure. B. XXIII, 3094.



Naphtylendiazosulfid. A. 277, 260.

S. 754. Vor Nr. 1 schalte ein:

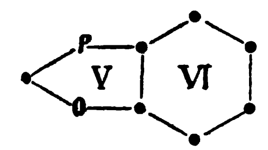


Phtalylsulfocarbazon. B. XXVI, 2496.

Bei Nr. 6 füge bei:

Stereochemische Formel: *Vaubel,* J. pr. [2] 49, 316.

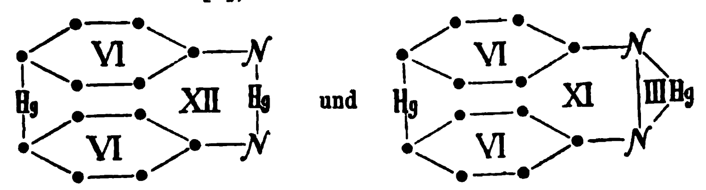
S. 757. Nach Nr. 1 schalte ein:



Trimethylphosphorbenzbetaïn. B. XV, 2018.

S. 758. Bei Klasse Q schalte ein:

Quecksilber und Stickstoff als Ringglieder enthaltende Verbindungen siehe G. XXIII [2], 521:



S. 759. Vor 2) schalte ein:

Diese Reaktion entspricht vollständig der Umlagerung des Trimethyl-Benzbetaïns (B. VI, 586) in Dimethylamidobenzoësäuremethylester.

```
                 H                       H
                 C                       C
CH3\            / \         CH3\        / \
CH3—N——C     CH              >N—C    CH
CH3/  |     |     |    =  CH3/     |     |
      O     C     CH          OC—C    CH
       \   / \   /             |    \   /
         C     C           CH3—O     C
         O     H                     H
```

S. 771. **Bei Formel II[a] streiche das H rechts vom N.**

S. 792. **Korrigiere die Seitenzahl 892 in 792.**

S. 865. **Z. 3 v. u. lies:**
«d-Tri» statt «d-Ti».

S. 942. **Z. 7 v. o. lies:**
«Tanacetylamin statt Thanacetylamin».

Register.

